

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

28-й ГОД ИЗДАНИЯ

1960

Том 131

МАРТ — АПРЕЛЬ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Digitized by the Internet Archive
in 2023

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

28-й ГОД ИЗДАНИЯ

1960

ТОМ 131, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

- Л. С. Гольденштейн и И. Ц. Гохберг. О многомерном интегральном уравнении на полупространстве с ядром, зависящим от разности аргументов, и его дискретном аналоге 9
- А. Г. Костюченко и Б. С. Митягин. О положительно-определенных функционалах на ядерных пространствах 13
- В. Г. Лемлейн. Об индуцировании связности постоянной кривизны в ассоциированных центро-проективных пространствах локально-проективного многообразия 17
- Ю. И. Любич и В. И. Мацаев. К спектральной теории линейных операторов в банаховом пространстве 21
- М. Л. Расулов. Применение метода контурного интеграла к решению смешанных задач для уравнений с разрывными коэффициентами 24
- М. И. Серов. О некоторых свойствах спектра несамосопряженного дифференциального оператора второго порядка 27
- С. А. Смоляк. ϵ -Энтропия классов $E_s^{\alpha,k}(B)$ и $W_s^{\alpha}(B)$ в метрике L_2 30
- М. А. Улановский. О стационарных группах движений пространств аффинной связности 34
- В. В. Фуфаев. К задаче Дирихле для областей с углами 37
- В. П. Хавин. О пространстве ограниченных регулярных функций 40
- С. Я. Хавинсон. Об аппроксимации на множествах аналитической емкости ноль 44

ГИДРОМЕХАНИКА

- Г. М. Бам-Зеликович. Движение осесимметричной струи газа с малой проводимостью в осесимметричном магнитном поле 47

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Л. С. Маянц. Метод численного решения и численного анализа решений однородных систем линейных алгебраических уравнений общего вида 51
- И. П. Павлючий. К вопросу о доказательстве двойного спектрального представления 55

С. В. Валландер. Новые кинетические уравнения в теории одноатомных газов	58
И. А. Гришаев, В. И. Колосов, В. И. Мякота, В. И. Белоглазов и Б. В. Якимов. Экспериментальное получение мощности субмиллиметрового диапазона в магнитном ондуляторе	61
А. Л. Картужанский и Л. И. Шур. Энергия активации теплового рассасывания скрытого фотографического изображения	64
Б. И. Плюхин. О закономерностях температурного излучения пламени	68
Г. А. Скуридин и К. П. Станюкович. Движение проводящей плазмы под действием поршня	72
А. А. Соколов. Парадокс часов при движении заряженных частиц в магнитном поле	75

ГЕОФИЗИКА

В. П. Докучаев. Электрический разряд при пролете метеоров в атмосфере Земли	78
---	----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Г. Бравинский. О механической прочности керамических материалов	82
И. Н. Пласин и Л. П. Старчик. Разделение минералов в потоке ионов, созданных α -излучением	85

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е. С. Макаров и К. И. Тобелко. Кристаллическая структура метаторбернита	87
---	----

ХИМИЯ

С. А. Голубцов, К. А. Андрианов и Н. Н. Тишина. Реакции совместного фенилирования трихлорсилана и четыреххлористого кремния	91
Г. Я. Кондратьева и Хуан Чжи-хэн. Реакция пиридин-3,4-дикарбоновых кислот с гидразином и анилином	94
В. Ф. Миронов, Н. Г. Джуриная и А. Д. Петров. Присоединение HGeCl_3 к галогензамещенным этилена. Дегидрохлорирование α, β -дихлорэтилтрихлоргермана	98
С. И. Синякова и Шень Юй-чи. Определение ультрамалых количеств металлов с применением полярографа и стационарной капли ртути в качестве электрода	101
А. В. Топчиев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин и М. В. Курашев. Исследование в области соединений бора. Окислительная полимеризация триаллилбора	105
Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский. Гидрирование фурановых соединений на скелетном $\text{Cu} - \text{Al}$ -катализаторе	109
Е. М. Шусторович и М. Е. Дяткина. Электронное строение хромоцена и некоторых других родственных соединений	113

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. Брусенцева и П. И. Долин. Радиоллиз растворов KBr под действием протонов с энергией 660 Мэв	117
П. А. Демченко и А. В. Думанский. Критические области концентрации в растворах мыл	120
К. А. Корнев и Г. А. Янголь. О макроскопических стадиях в инициированной реакции бромирования фенетол N, N -дибром-5,5'-диметилгидантоином в дихлорэтано	122
Ю. Н. Молин, И. И. Чхеидзе, Ал. А. Петров, Н. Я. Бубен и В. В. Воеводский. Исследование процессов передачи энергии при радиоллизе некоторых замороженных углеводородов методом э. п. р.	125
И. Е. Михайленко и Викт. И. Спицын. Новые данные о влиянии радиоактивности твердой фазы на гетерогенные процессы изотопного обмена	129
А. А. Сулягина. К вопросу о механизме включения серы в гальванические осадки	133
Тза Чюан-синь и З. А. Иофа. Исследование адсорбции поверхностно-активных ионов на цинковом электроде методом измерения дифференциальной емкости	137

ГЕОГРАФИЯ

Н. М. Сватков. Возобновление фирнового питания ледникового покрова Новой Земли	141
--	-----

М. Ф. Богословская. Стратиграфическое положение аммоноидей в артинских отложениях Среднего Урала	143
Т. В. Бышева. Спорово-пыльцевые комплексы терригенной части нижнего карбона Волго-Уральской области	146
В. А. Горин. О размещении залежей нефти и газа северо-западного борта Южно-Каспийской впадины	150
А. Я. Древин и А. И. Зарицкий. О гидротермально-метасоматическом флюорите зоны сочленения Донбасса с Приазовьем	153
П. А. Карпов, М. Г. Кондратьева, М. А. Нечаева, Т. И. Федорова и В. И. Шевченко. К сопоставлению фаменских отложений сопредельной территории Северо-Западного Прикаспия	157
В. Е. Куман. О генезисе амфибол-асбестовой минерализации железисто-кремнистых формаций докембрия и перспективах выявления месторождений амфибол-асбеста в Криворожье	161
М. А. Семихатов. К стратиграфии верхнего протерозоя северо-восточной части Енисейского кряжа	164
Г. П. Тамразян. Тектонические сочленения Кавказа и Закаспия	168
А. Д. Щеглов. О стадиях минерализации в молибденовых месторождениях Забайкалья	172

МИНЕРАЛОГИЯ

В. В. Илюхин и Н. В. Белов. Кристаллическая структура ловозерита	176
Г. М. Коровниченко. К вопросу о клесовитах Волыни	180

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Ф. М. Дысса, П. Г. Нестеренко, М. В. Стовас и А. З. Широков. К вопросу о причинах вымирания больших групп организмов	185
--	-----

ГИСТОЛОГИЯ

Л. Б. Берлин. Гистохимическое изучение гликогена и нуклеопротеидов при регенерации кожи	188
---	-----

ГЕНЕТИКА

И. А. Рапопорт и Р. Г. Костяновский. Мутационная активность некоторых ингибиторов холинэстеразы	191
---	-----

БИОФИЗИКА

И. Г. Стоянова, Т. А. Некрасова и В. И. Бирюзова. Исследование действия радиации на бактериальные клетки во влажной микрокамере электронного микроскопа	195
---	-----

БИОХИМИЯ

В. А. Белицер и О. В. Лобачевская. Окисление сульфгидрильных групп белка йодом	199
К. М. Джемухадзе и М. Н. Нестюк. Флавоноиды чайного листа	203

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Г. Д. Туманишвили. О значении количества тканевого экстракта для стимуляции роста гомологичного органа куриного зародыша	206
--	-----

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. В. Полежаев и Н. И. Ермакова. Восстановление регенерационной способности конечностей у аксолотлей, подавленной рентгеновским облучением	209
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ

Б. А. Кудряшов и Т. М. Калишевская. О нейро-гуморальной природе физиологической антисвертывающей системы	213
--	-----

MATHEMATICS

Pages

L. S. Gol'denstein, I. Ts. Gochberg. On a multidimensional integral equation upon a half-space with a kernel which varies with the difference between the arguments, and on a discrete analogue of this equation	9
A. G. Kostuchenko, B. S. Mitiagin. Positively defined functionals on nuclear spaces	13
V. G. Lemlein. Induction of constant curvature connectivity in associated centre-projective spaces of a locally projective manifold	17
Iu. I. Lubich, V. I. Matsaev. On the spectral theory of linear operators in Banach space	21
M. A. Rasulov. The use of the line integral in solving mixed problems for equations with discontinuous coefficients	24
M. I. Serov. Certain properties of the spectrum of a non-selfadjointed differential second-order operator.	27
S. A. Smoliak. ϵ -Entropy of the $E_s^{\alpha,k}(B)$ and $W_s^\alpha(B)$ classes in metric L_2	30
M. A. Ulanovskii. Stationary groups of motions of affine connectivity spaces	34
V. V. Fufaev. On Dirichlet problem for regions having corners	37
V. P. Khavin. Space of bounded regular functions	40
S. J. Khavinson. Approximation on sets of zero analytical capacity	44

FLUID MECHANICS

G. M. Bam-Zelikovich. Motion of axially symmetrical low conductivity gas jet in axially symmetrical magnetic field	47
--	----

MATHEMATICAL PHYSICS

L. S. Maizants. A method for the numerical solution and numerical analysis of solutions to homogeneous systems of linear algebraic equations in the general form.	61
I. P. Pavlotzkii. On the proof of double spectral representation	55

PHYSICS

S. V. Vallander. New kinetic equations in the theory of monoatomic gases	58
I. A. Grishaev, V. I. Kolosov, V. I. Miakota, V. I. Beloglazov, B. V. Iakimov. Experimental production of power within the submillimetric range in a magnetic undulator	61
A. L. Kartuzhanskii, L. I. Shur. Activation energy of the thermal dissolution of a latent photographic image	64
B. I. Plukhin. Laws of the temperature radiation of flame	68
G. A. Skuridin, K. P. Stanukovich. Motion of a conducting plasma propelled by a piston	72
A. A. Sokolov. The clock paradox in the motion of charge particles in a magnetic field	75

GEOPHYSICS

V. P. Dokuchaev. Electric discharge caused by meteorites moving in the atmosphere of the Earth	78
--	----

TECHNICAL PHYSICS

V. G. Bravinskii. On the mechanical strength of ceramic materials	82
I. N. Plaksin, L. P. Starchik. Separation of minerals in a stream of ions produced by α -radiation	85

CRYSTALLOGRAPHY

E. S. Makarov, K. I. Tobelko. The crystalline structure of metatorbernite . . .	87
---	----

CHEMISTRY

S. A. Golubtsov, K. A. Andrianov, N. N. Tishina. Joint phenylation of trichlorosilane and silicon tetrachloride	91
G. T. Kondratieva, Khuan Chi-khen. Reaction of pyridine-3,4-dicarboxylic acids with hydrazine and aniline	94

	<i>Pages</i>
V. F. Mironov, N. G. Dzhurinskaia, A. D. Petrov. Addition of $HGeCl_3$ to halogen substituents of ethylene. Dehydrochlorination of α,β -dichlorethyl-trichlorogermene.	98
S. I. Siniakova, Shen lu-chi. On the determination of ultra-small quantities of metals with a polarograph and a stationary mercury drop used as an electrode.	101
A. V. Topchiev, A. A. Prokhorova, J. M. Paushkin, M. V. Kurashev. Inquiry into the domain of boron compounds. Oxidative polymerization of triallylboron	105
N. I. Shuikin, I. F. Bel'skii. Hydrogenation of furan compounds on a skeleton Cu—Al-catalyst	109
E. M. Shustorovich, M. E. Diatkina. The electronic structure of chromocene and some related compounds	113

PHYSICAL CHEMISTRY

S. A. Brusentseva, P. I. Dolin. Radiolysis of potassium bromide solutions under the action of 660 MeV protons	117
P. A. Demchenko, A. V. Dumanskii. Critical regions of concentration in soap solutions	120
K. A. Kornev, G. A. Iangol. Macroscopic stages in the initiation of the reaction involving the bromination of phenetole by N_1N -dibromo-5,5-dimethylhydantoin in dichlorethane	122
lu. N. Molin, I. I. Chkheidze, A. A. Petrov, N. J. Buben, V. V. Voevodskii. Investigations of the processes of energy transfer in radiolysis of certain frozen hydrocarbons by means of the E. S. R. method	125
I. E. Mikhailenko, Vikt. I. Spitsin. New data concerning the influence of the solid phase radioactivity on the heterogeneous process involved in the isotopic exchange.	129
A. A. Sutiagina. On the mechanism through which sulphur is included in galvanic deposits.	133
Tza Chuan-sin, Z. A. Iofa. An investigation of the adsorption of surface active ions on a zinc electrode by measuring the differential capacitance	137

GEOGRAPHY

N. M. Svatkov. Renewal of the firn feeding of ice-cover in Nova Zembla . . .	141
--	-----

GEOLOGY

M. F. Bogoslovskaja. The stratigraphic position of the ammonoidea in the Artinskian deposits of the Middle Urals	143
T. V. Byvsheva. Spore-pollen complexes of the terrigenous part of the Lower Carboniferous of the Volga-Ural region	146
V. A. Gorin. On the localization of oil- and gas-fields at the north-western border of the South-Caspian depression	150
A. J. Drevin, A. I. Zaritskii. Hydrothermal-metasomatic fluorite within the zone of juncture of the Donets basin and the Azov region	153
P. A. Karpov, M. G. Kondratieva, M. A. Nechaeva, T. I. Fedorova, V. I. Shevchenko. A comparison of famennian deposits in contiguous territories on the North-West of the Caspian region	157
V. E. Kuman. On the genesis of amphibole-asbestos mineralization of ferro-siliceous pre-Cambrian formations, and the prospects of discovery of amphibole-asbestos deposits in Krivorozie	161
M. A. Semikhatov. A contribution to the stratigraphy of the Upper Proterozoic of the North-Eastern part of the Enisei ridge	164
G. P. Tamrazian. Tectonic joints of the Caucasus and Transcaspian	168
A. D. Shcheglov. On the mineralization stages in molybdenum deposits of Transbaikalia	172

MINERALOGY

V. V. Ilukhin, N. V. Belov. The crystal structure of lovozerite	176
G. M. Korovnichenko. A contribution to the problem of klesovites from Volynia	180

PALEONTOLOGY

F. M. Dyssa, P. G. Nesterenko, M. V. Stovas, A. Z. Shirokov. On the causes responsible for the extinction of large groups of organisms	185
--	-----

HISTOLOGY

L. B. Berlin. A histochemical study of glycogen and nucleoproteids in the case of skin regeneration	188
---	-----

- I. A. Rapoport, R. G. Kostianovskii.** Mutation activity of certain choline-esterase inhibitors. 191

BIOPHYSICS

- I. G. Stoianova, T. A. Nekrasova, V. I. Biriuzova.** A study of the effect of radiation on bacterial cells in the humid microchamber of the electron-microscope 195

BIOCHEMISTRY

- V. A. Belintzer, O. V. Lobachevskaia.** On the oxidation of the sulphhydryl groups of a protein molecule by iodine 199
- K. M. Dzhemukhadze, M. N. Nestiuk.** Flavonoids contained in the leaves of the tea plant 203

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

- G. D. Tumanishvili.** On the importance of the quantity of tissue extract necessary to produce a growth stimulating effect in a Homologous organ of a chick embryo 206

EVOLUTIONAL MORPHOLOGY

- L. V. Polezhaev, N. I. Ermakova.** Restoration of the regeneration capacity in axolotls, previously inhibited by exposure to X-rays 209

PHYSIOLOGY

- B. A. Kudriashov, T. M. Kalishevskaja.** On the neurohumoral nature of the physiological anticoagulating system 213

ПОПРАВКА

В статье А. А. Пирогова и А. И. Ковалева «Электронномикроскопическое исследование влияния поверхностно-активных добавок на гидратацию периклаза», помещенной в ДАН, т. 125, № 4, 1959 г., подписи к рисункам на стр. 857 следует читать:

Подпись к 1-му ряду рисунков: Гидратация мелкодисперсного периклаза в растворе $MgSO_4$ через 3 суток (а), 28 суток (б), 60 суток (в). 10000×.

Подпись к 3-му ряду рисунков: Гидратация мелкодисперсного периклаза в дистиллированной воде через 3 суток (а), 28 суток (б), 155 суток (в). 10000×.

Подпись к 4-му ряду рисунков: Гидратация мелкодисперсного периклаза в растворе $MgCl_2$ через 3 суток (а), 28 суток (б), 60 суток (в). 10000×.

В статье К. Г. Багдасарьян «К вопросу об изучении моллюсковой фауны чокракского горизонта Грузии», помещенной в ДАН, т. 128, № 5, 1959 г., на стр. 1019 название института следует читать: Институт палеобиологии Академии наук ГрузССР.

Л. С. ГОЛЬДЕНШТЕЙН и И. Ц. ГОХБЕРГ

О МНОГОМЕРНОМ ИНТЕГРАЛЬНОМ УРАВНЕНИИ
НА ПОЛУПРОСТРАНСТВЕ С ЯДРОМ, ЗАВИСЯЩИМ
ОТ РАЗНОСТИ АРГУМЕНТОВ, И ЕГО ДИСКРЕТНОМ АНАЛОГЕ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 16 XI 1959)

Обозначим через $t = (t_1, t_2, \dots, t_n)$ векторы n -мерного вещественного евклидова пространства $E (= E_n)$ и через E^+ полупространство E , определенное неравенствами $0 \leq t_1 < \infty$, $-\infty < t_j < \infty$ ($j = 2, 3, \dots, n$).

Ниже будет рассмотрено многомерное интегральное уравнение вида

$$\varphi(t) - \int_{E^+} k(t-s) \varphi(s) ds = f(t) \quad (t \in E^+), \quad (1)$$

где функция $k(t) \in L_1(E)$, а заданная функция $f(t)$ и искомая функция $\varphi(t)$ полагаются принадлежащими пространству $D(E^+)$ ⁽²⁾.

Отдельные частные случаи многомерного уравнения вида (1) встречаются в некоторых вопросах математической физики (см., например, ⁽²⁾).

Детальное исследование уравнения (1) и его дискретного аналога в одномерном случае проведено М. Г. Крейном ⁽¹⁾.

Общая теория многомерного уравнения (1) в известном смысле проще общей теории соответствующего одномерного уравнения, ибо индекс уравнения (1) при $n > 1$ и при естественных ограничениях (4) всегда равен нулю. При этом метод эффективного решения одномерного уравнения (1) (метод факторизации ⁽¹⁾) целиком применим и к решению многомерного уравнения (1). Появляющееся здесь различие между одномерным и многомерным уравнениями напоминает различие между одномерным и многомерным сингулярными интегральными уравнениями ⁽³⁾.

В этой заметке рассматривается также уравнение (6), являющееся дискретным аналогом уравнения (1).

Как известно ⁽¹⁾, в одномерном случае $n = 1$ основные положения об уравнении (6) по существу совпадают с соответствующими положениями об уравнении (1). В отличие от этого при $n > 1$ дискретный аналог (6) уравнения (1) по своим свойствам существенно отличается от уравнения (1). Так, например, при выполнении условия (7), являющегося аналогом условия (4), уравнение (6) может иметь как нулевой индекс, так и бесконечный (см. теоремы 2 и 3).

1. Через $D(E^+)$ будем обозначать одно из пространств комплекснозначных функций

$$L_p(E^+) \ (p \geq 1), \quad M(E^+), \quad M_c(E^+), \quad M_u(E^+), \quad C(E^+), \quad C_0(E^+). \quad (2)$$

Перечисленные пространства определяются так же, как в одномерном случае (⁽¹⁾, § 6). Если $k(t) \in L_1(E)$, то оператор K , определенный равенством

$$K\varphi = \int_{E^+} k(t-s) \varphi(s) ds \quad (t \in E^+), \quad (3)$$

переводит каждое из пространств $D(E^+)$ в себя и является там линейным ограниченным оператором, причем $\|K\|_D \leq \|k(t)\|_{L_1}$.

Пусть $k(t) \in L_1(E)$ и

$$1 - \mathcal{K}(\lambda) = 1 - \int_E e^{i(\lambda, t)} k(t) dt \neq 0 \quad (\lambda \in E); \quad (4)$$

тогда при $n > 1$ функция $\arg(1 - \mathcal{K}(\lambda))$ является однозначной функцией и, согласно теореме Винера — Леви,

$$\ln(1 - \mathcal{K}(\lambda)) = - \int_E e^{i(\lambda, t)} l(t) dt \quad (l(t) \in L_1(E)).$$

Вводя обозначения

$$G_+(\lambda) = \exp \int_{E^+} l(t) e^{i(\lambda, t)} dt, \quad G_-(\lambda) = \exp \int_{E-E^+} l(t) e^{i(\lambda, t)} dt,$$

получим необходимую в дальнейшем факторизацию функции $(1 - \mathcal{K}(\lambda))^{-1}$:

$$(1 - \mathcal{K}(\lambda))^{-1} = G_+(\lambda) G_-(\lambda) \quad (\lambda \in E).$$

Заметим, что множители $G_{\pm}(\lambda)$ могут быть представлены в виде

$$G_+(\lambda) = 1 + \int_{E^+} \gamma_1(t) e^{i(\lambda, t)} dt, \quad G_-(\lambda) = 1 + \int_{E^+} \gamma_2(t) e^{-i(\lambda, t)} dt \quad (\gamma_1, \gamma_2 \in L_1(E^+)). \quad (5)$$

К такому же виду приводятся функции $G_{\mp}^{-1}(\lambda)$.

При помощи метода доказательства теоремы 7.1 из (1) легко доказать:

Теорема 1. Если функция $k(t) \in L_1(E)$ удовлетворяет условию (4), то для любой правой части $f \in D(E^+)$ уравнение (1) имеет единственное решение $\varphi(t) \in D(E^+)$, определяемое по формуле

$$\varphi(t) = f(t) + \int_{E^+} \gamma(t; s) f(s) ds,$$

$$\gamma(t; s) = \gamma_1(t - s) + \gamma_2(s - t) + \int_{E^+} \gamma_1(t - r) \gamma_2(s - r) dr \quad (s, r \in E^+),$$

а функции $\gamma_1(t), \gamma_2(t)$ определяются из соотношений (5) и равенства

$$\gamma_1(t) = \gamma_2(t) = 0 \quad (t \in E - E^+).$$

2. Обозначим через $j = (j_1, j_2, \dots, j_n)$ точки целочисленной решетки $R (= R_n)$ пространства E и через R^+ множество из R , определенное неравенствами $0 \leq j_1 < \infty, -\infty < j_m < \infty$ ($m = 2, 3, \dots, n$).

Через $l_p(R^+)$ ($p \geq 1$) обозначим банахово пространство, векторами которого являются множества комплексных чисел ξ_j ($j \in R^+$), для которых

$$\|\xi\|_p^p = \sum_{j \in R^+} |\xi_j|^p < +\infty.$$

Через $m(R^+)$ обозначим банахово пространство ограниченных множеств $\xi = \{\xi_j\}_{j \in R^+}$ с определением нормы

$$\|\xi\|_m = \sup_{j \in R^+} |\xi_j|.$$

Наконец, через $c(R^+)$ ($c_0(R^+)$) обозначим подпространство $m(R^+)$, состоящее соответственно из всех векторов $\xi = \{\xi_j\}_{j \in R^+}$, для которых существует предел $\lim_{j \rightarrow \infty} \xi_j$ (для которых $\lim_{j \rightarrow \infty} \xi_j = 0$). Далее $d(R^+)$ будет обозначать любое из введенных пространств.

Дискретным аналогом уравнения (1) естественно считать бесконечную систему линейных уравнений

$$\sum_{j \in R^+} a_{k-j} \xi_j = \eta_k \quad (k \in R^+), \quad (6)$$

где вектор $a = \{a_j\}_{j \in R}$ принадлежит пространству $d(R^+)$, а заданный вектор $\eta = \{\eta_k\}_{k \in R^+}$ и искомый вектор $\xi = \{\xi_j\}_{j \in R^+}$ полагаются принадлежащими пространству $d(R^+)$. Ради простоты дальнейшее изложение будет вестись для случая $n=2$. Пусть $a = \{a_j\}_{j \in R} \in l_1(R)$ и функция

$$A(\zeta) = A(\zeta_1, \zeta_2) = \sum_{k \in R} a_k \zeta_1^{k_1} \zeta_2^{k_2} \neq 0 \quad (|\zeta_1| = |\zeta_2| = 1). \quad (7)$$

Функция $\arg A_1(\zeta)$, где

$$A_1(\zeta) = \zeta_1^{-x} \zeta_2^{-y} A(\zeta),$$

$$x = -\frac{1}{2\pi} [\arg A(e^{i\varphi}, \zeta_2)]_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi}, \quad y = -\frac{1}{2\pi} [\arg A(\zeta_1, e^{i\varphi})]_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi},$$

является однозначной функцией и $\ln A_1(\zeta) = -\sum_{j \in R} l_j \zeta_1^{j_1} \zeta_2^{j_2} \quad (\{l_j\}_{j \in R} \in l_1(R))$.

Определяя функции $A_{\pm}(\zeta)$ равенствами

$$A_+(\zeta) = \exp\left(\frac{1}{2} \sum_{j_2=-\infty}^{\infty} l_{0j_2} \zeta_2^{j_2} + \sum_{j_1=1}^{\infty} \sum_{j_2=-\infty}^{\infty} l_{j_1j_2} \zeta_1^{j_1} \zeta_2^{j_2}\right),$$

$$A_-(\zeta) = \exp\left(\frac{1}{2} \sum_{j_2=-\infty}^{\infty} l_{0j_2} \zeta_2^{j_2} + \sum_{j_1=-\infty}^{-1} \sum_{j_2=-\infty}^{\infty} l_{j_1j_2} \zeta_1^{j_1} \zeta_2^{j_2}\right) \quad (|\zeta_j| = 1),$$

получим следующую факторизацию функции $A^{-1}(\zeta)$:

$$A^{-1}(\zeta) = \zeta_1^x \zeta_2^y A_+(\zeta) A_-(\zeta) \quad (|\zeta_1| = |\zeta_2| = 1).$$

Множители $A_{\pm}(\zeta)$ можно представить в виде

$$A_{\pm}(\zeta) = \sum_{j \in R^+} \beta_j^{\pm} \zeta_1^{\pm j_1} \zeta_2^{\pm j_2} \quad (|\zeta_1| = |\zeta_2| = 1),$$

где $\{\beta_j^+\}_{j \in R^+}$ и $\{\beta_j^-\}_{j \in R^+}$ принадлежат $l_1(R^+)$.

Теорема 2. Если $a = \{a_j\}_{j \in R} \in l_1(R)$ и выполняется условие (7), то:

а) при $x \leq 0$ во всех пространствах $d(R^+)$ однородное уравнение

$$\sum_{j \in R^+} a_{k-j} \xi_j = 0 \quad (k \in R^+) \quad (8)$$

имеет единственное нулевое решение;

б) при $x > 0$ уравнение (8) имеет бесчисленное множество линейно независимых решений: общее решение уравнения (8) во всех пространствах $d(R^+)$ имеет вид

$$\xi_{j_1 j_2} = \sum_{p=0}^{x-1} \sum_{k=p}^{\infty} \beta_{j_1-p, j_2-k} c_k^{(p)} \quad (j \in R^+), \quad (9)$$

где $\{c_k^{(p)}\}_{k \in R_1}$ ($p = 0, 1, \dots, x-1$) — произвольные векторы из $l_1(R_1)$.

Отметим, что функция $x(\zeta)$, коэффициенты Фурье которой совпадают с числами $\xi_{j_1 j_2}$, имеет вид

$$x(\zeta) = \sum_{j_1=0}^{\infty} \sum_{j_2=-\infty}^{\infty} \xi_{j_1 j_2} \zeta_1^{j_1} \zeta_2^{j_2} = A_+(\zeta_1, \zeta_2) \sum_{p=0}^{x-1} c_p(\zeta_2) \zeta_2^p,$$

где

$$c_p(\zeta_2) = \sum_{r=-\infty}^{\infty} c_r^{(p)} \zeta_2^r \quad (p=0, 1, \dots, x-1).$$

Теорема 3. Если $a = \{a_j\}_{j \in R} \in l_1(R)$ и выполняется условие (7), то для того, чтобы система (6), где $\{\eta_j\}_{j \in R^+} \in d(R^+)$, имела хотя бы одно решение $\{\xi_j\}_{j \in R^+} \in d(R^+)$, необходимо и достаточно, чтобы выполнялось условие

$$\sum_{j \in R^+} \eta_j \chi_j = 0 \quad (10)$$

для любого решения $\{\chi_j\}_{j \in R^+} \in d(R^+)$ транспонированной системы однородных уравнений

$$\sum_{j \in R^+} a_{j-k} \chi_j = 0.$$

При выполнении условия (10) одно из решений $\xi = \{\xi_j\}_{j \in R^+}$ системы (6) получается по формуле

$$\xi_j = \sum_{k \in R^+} \gamma_{jk} \eta_k \quad (j \in R^+), \text{ где } \gamma_{jk} = \sum_{r \in R^+} \gamma_{j-r}^+ \gamma_{k-r}^- \quad (j, k \in R^+)$$

и числа γ_j^+ и γ_j^- — коэффициенты Фурье соответственно функций

$$\zeta_1^{(x+|x|)/2} A_+(\zeta), \quad \zeta_1^{(x-|x|)/2} \zeta_2^x A_-(\zeta) \quad (|\zeta_j| = 1).$$

Согласно теореме 2 условие (10) необходимо соблюдать только в случае $x < 0$. В последнем случае (10) может быть заменено следующим эквивалентным условием

$$\sum_{j_1=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \eta_{j_1, k} \chi_{j_1, j_2-k}^{(p)} = 0 \quad (j_2 = 0, \pm 1, \dots; p = 0, 1, \dots, x-1),$$

где числа $\chi_j^{(p)}$ ($j \in R^+$) — коэффициенты Фурье функции $\zeta_1^p A_-(\zeta_1^{-1}, \zeta_2^{-1})$ ($p = 0, 1, \dots, x-1$).

3. Приведенные теоремы об уравнениях (1) и (6) допускают обобщение на случай парного интегрального уравнения⁽⁴⁾

$$\varphi(t) - \int_E k_1(t-s) \varphi(s) ds = f(t) \quad (t \in E^- = E - E^+),$$

$$\varphi(t) - \int_E k_2(t-s) \varphi(s) ds = f(t) \quad (t \in E^+),$$

его транспонированного

$$\varphi(t) - \int_{E^-} k_1(s-t) \varphi(s) ds - \int_{E^+} k_2(s-t) \varphi(s) ds = f(t) \quad (t \in E)$$

и их дискретных аналогов.

Кишиневский сельскохозяйственный институт
им. М. В. Фрунзе
Молдавский филиал Академии наук СССР

Поступило
13 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, 13, в. 5 (1958). ² J. P. Elliott, Proc. Roy. Soc., A 228, № 1174 (1955). ³ С. Г. Михлин, Усп. матем. наук, 3, в. 3 (1948). ⁴ И. Ц. Гохберг, М. Г. Крейн, Журн. прикл. и теор. матем., Львов, № 1 (1959).

А. Г. КОСТЮЧЕНКО и Б. С. МИТЯГИН

О ПОЛОЖИТЕЛЬНО-ОПРЕДЕЛЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛАХ НА ЯДЕРНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 10 XI 1959)

В последнее время в связи с развитием теории линейных топологических пространств и их приложений возник вопрос о представлении положительно-определенных функционалов, определенных на различных линейных топологических пространствах*. Простейшей теоремой такого типа является теорема Бохнера — Шварца⁽¹⁾. В работах И. М. Гельфанда и Ся До-пина⁽²⁾ и Н. Я. Виленкина⁽³⁾ найден общий вид положительно-определенного функционала над четным пространством $S_{1/2}^+$.

В настоящей работе предлагается некоторый общий подход, по существу синтез идеи М. Г. Крейна, заложенной в его методе направляющих функционалов, и общей теоремы⁽⁶⁾ о разложении по собственным функциям произвольных самосопряженных операторов. Такой подход к вопросу не нов^(4, 5), однако до сих пор он был связан с рассмотрением только одного оператора и поэтому не давал возможности получить многомерные теоремы, мы уже получили ряд многомерных теорем, как известных, так и новых.

1°. Мы будем рассматривать только ядерные линейные топологические пространства Φ . Пусть в Φ задана непрерывная эрмитова форма (φ, ψ) . Пополним Φ по этому скалярному произведению до полного гильбертова пространства H . Тогда⁽⁶⁾ $\Phi \subset H \subset \Phi'$, где Φ' — сопряженное к Φ пространство. Рассмотрим в Φ систему симметрических операторов A_1, A_2, \dots, A_n , которые имеют в H самосопряженные взаимно коммутирующие расширения**.

Теорема 1. Если система $\{A_i\}$ симметрических операторов имеет в H самосопряженные взаимно коммутирующие расширения, то у этой системы есть полная система общих собственных над Φ функционалов $\chi_{\lambda_1 \dots \lambda_n}$ и имеет место представление

$$(\varphi, \psi) = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{(\chi_{\lambda_1 \dots \lambda_n}, \varphi)} (\chi_{\lambda_1 \dots \lambda_n}, \psi) d\sigma_{\alpha}(\lambda_1, \dots, \lambda_n), \quad (1)$$

где $\sigma_{\alpha}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ — система конечных мер в n -мерном пространстве.

Если система коммутирующих операторов в совокупности имеет простой спектр***, то возможно представление

$$(\varphi, \psi) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{(\chi_{\lambda_1 \dots \lambda_n}, \varphi)} (\chi_{\lambda_1 \dots \lambda_n}, \psi) d\sigma(\lambda_1, \dots, \lambda_n). \quad (1a)$$

* Вопрос о представлении положительно-определенного функционала на нормированном кольце полностью решается теоремой Райкова — Вейля.

** Самосопряженные операторы называются коммутирующими, если коммутируют их спектральные семейства.

*** Говорят, что система коммутирующих самосопряженных операторов $\{A_i\}$ имеет в совокупности простой спектр, если существует такой вектор $g \in H$, что замкнутая линейная оболочка векторов вида $E_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n} g$ есть все пространство H . Здесь $E_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n} = E_{\lambda_1}^{(1)} E_{\lambda_2}^{(2)} \dots E_{\lambda_n}^{(n)}$, а $E_{\lambda_k}^{(k)}$ — спектральное семейство оператора A_k .

Доказательство теоремы 1 получается почти дословным повторением доказательства теоремы о разложении по собственным функционалам одного оператора (см. также (?)).

2°. Определение 1. Полное линейное топологическое пространство Φ называется ядерной алгеброй (кольцом) с инволюцией, если Φ — ядерное пространство и на Φ определены две операции, непрерывные в его топологии: коммутативное умножение $x \circ y$ и инволюция $x \rightarrow x^*$ с обычными свойствами.

Определение 2. Непрерывный оператор A на ядерной алгебре с инволюцией назовем характерным, если для любых двух элементов $x, y \in \Phi$

$$Ax \circ y^* = x \circ (Ay)^*.$$

Определение 3. Будем говорить, что непрерывный функционал T положительно определен на ядерной алгебре с инволюцией, если для всех $x \in \Phi$ $T(x \circ x^*) \geq 0$.

Единицы в Φ , как правило, нет, но мы предположим, что существует единичная последовательность $\{\delta_n\}$, т. е. $\delta_n \in \Phi$ и $x \circ \delta_n \rightarrow x$ по топологии Φ для любого x . Приведем несколько простых свойств, относящихся к введенным понятиям.

$$1. A(x \circ y) = Ax \circ y = x \circ Ay.$$

$$2. \text{Характерный оператор вещественен, т. е. } (Ax)^* = Ax^*.$$

$$3. \text{Кольцо } \mathfrak{A} \text{ характерных операторов коммутативно.}$$

$$4. \text{Подкольцо } \Phi_* \text{ всех эрмитовых элементов, т. е. таких, что } x = x^*, \text{ плотно в } \mathfrak{A}.$$

$$5. \text{Всякий положительно-определенный функционал вещественен, т. е. } T(x^*) = \overline{T(x)}.$$

Произвольный положительно-определенный функционал T задает на Φ скалярное произведение естественным образом: $(x, y)_T = T(x \circ y^*)$. Дополним Φ по этому скалярному произведению до полного гильбертова пространства H . Всякий характерный оператор симметричен на Φ в скалярном произведении $(x, y)_T$. Справедливо следующее утверждение: замыкание \bar{A} в H любого характерного оператора A имеет одинаковые индексы дефекта.

3°. Предположим далее, что существует система A_1, A_2, \dots, A_n характерных операторов такая, что:

1) при каждом $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ имеется не более одного общего собственного функционала χ_λ , причем для каждого χ_λ существует $\lim_{n \rightarrow \infty} (\chi_\lambda, \delta_n^*) = b(\lambda) \neq 0$;

2) либо а) замыкания \bar{A}_i операторов A_i в H_T — самосопряженные попарно коммутирующие операторы в любом H_T ; либо б) \bar{A}_i допускают самосопряженные попарно коммутирующие расширения в H_T .

Используя формулу (1а), получаем представление положительно-определенного функционала

$$T(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{(\chi_\lambda, x)} d\sigma(\lambda). \quad (2)$$

Здесь $\chi_\lambda = \chi_{\lambda_1, \dots, \lambda_n}$ — общие собственные функционалы системы операторов $\{A_i\}$, нормированные таким образом, что $\lim_{n \rightarrow \infty} (\chi_\lambda, \delta_n^*) = 1$. Нетрудно убедиться, что χ_λ — мультипликативные функционалы, т. е. $\chi_\lambda(x \circ y) = \chi_\lambda(x) \cdot \chi_\lambda(y)$.

Важным вопросом теории представления положительно-определенных функционалов является вопрос о единственности меры в формуле (2). Теорема 2 дает критерий единственности.

Теорема 2. Если замыкания операторов $\{A_i\}$ — коммутирующие самосопряженные операторы в H_T , полученном пополнением Φ по $T(x \circ y^*)$, то мера $\sigma(\lambda)$ в формуле (2) определяется единственным образом.

Верно в некотором смысле и обратное утверждение: если представление единственно, то не существует двух различных коммутирующих расширений системы операторов.

4°. Мы сделали несколько предположений относительно операторов A_i . Одно из них, именно условие коммутирования, в каждом конкретном случае проверяется с большим трудом. В этом пункте мы рассмотрим класс ядерных алгебр с инволюцией простой структуры, для которых условие коммутирования всегда будет выполнено.

Пусть Φ_1 — ядерная алгебра с инволюцией и A_1 — характерный оператор такой, что уравнение $A_1 \chi_\lambda = \lambda \chi_\lambda$ в Φ_1 может иметь лишь одно (с точностью до постоянного множителя) решение χ_λ .

Рассмотрим две ядерные алгебры Φ_1 и Φ_2 с инволюциями $*$ ₁ и $*$ ₂. Их проективное тензорное произведение $\Phi_1 \hat{\otimes} \Phi_2 = \Phi$ есть ядерная алгебра с инволюцией $*$, определяемой равенством

$$(\varphi_1 \otimes \varphi_2)^* = \varphi_1^* \otimes \varphi_2^*, \quad \varphi_1 \in \Phi_1, \varphi_2 \in \Phi_2.$$

Пусть Φ_1 (и соответственно Φ_2) обладает тем свойством, что замыкание в любом H_T характерного оператора A_1 (соответственно A_2) уже самосопряженный оператор. В $\Phi_1 \hat{\otimes} \Phi_2$ можно определить естественным образом операторы $A_1 \otimes I_2$ и $I_1 \otimes A_2^*$.

Теорема 3. При сделанных предположениях замыкания операторов $A_1 \otimes I_2$, $I_1 \otimes A_2$ суть самосопряженные коммутирующие операторы в H_T , полученном при пополнении $\Phi_1 \hat{\otimes} \Phi_2$ по любому скалярному произведению, порожденному положительно-определенным функционалом.

5°. Пример 1. Рассмотрим пространство $S_\alpha^\beta = S_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\beta_1 \dots \beta_n}({}^8)$. Пространство S_α^β ядерно и $S_\alpha^\beta = S_{\alpha_1}^{\beta_1} \hat{\otimes} \dots \hat{\otimes} S_{\alpha_n}^{\beta_n}({}^9)$.

Умножение и инволюция вводятся следующим образом:

$$(\varphi \circ \psi)(s) = \int_{R_n} \varphi(\xi) \psi(s - \xi) d^n \xi, \quad \varphi^*(s) = \overline{\varphi(-\bar{s})}.$$

В $S_{\alpha_k}^{\beta_k}$ в качестве характерного оператора A_k возьмем оператор $A_k = i d/ds_k$.

Теорема 4. Всякий положительно-определенный функционал над $S_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\beta_1 \dots \beta_n}$ допускает представление

$$T(\varphi) = \int_{R_n} \left\{ \int_{R_n} e^{i(s, \lambda)} \varphi(s) d^n(s) \right\} d\sigma(\lambda_1, \dots, \lambda_n).$$

Мера $\sigma(\lambda)$ определяется однозначно и удовлетворяет условию

$$\int_{R_n} \exp\left(-\sum_{k=1}^n b_k |\lambda_k|^{1/\beta_k} d\sigma(\lambda)\right) < \infty \quad \text{при любых } b_k > 0.$$

Обратно, всякий такой функционал является положительно-определенным на S_α^β .

Пример 2. В S_α^β можно ввести инволюцию и по-другому: $\varphi^*(s) = \overline{\varphi(\bar{s})}$. Характерными в этом случае будут операторы $B_k = d/ds_k$. Положительно-

* I_1, I_2 — единичные операторы соответственно в Φ_1 и Φ_2 .

определенные функционалы, связанные с такой инволюцией, естественно назвать положительно-определенными функционалами в смысле С. Н. Бернштейна.

Теорема 5. Положительно-определенный функционал в смысле С. Н. Бернштейна над S_{α}^{β} , $\alpha < 1$, допускает представление

$$T(\varphi) = \int_{\lambda} \left\{ \int_{R_n} e^{-(s, \lambda)} \varphi(s) d^n s \right\} d\sigma(\lambda).$$

Мера $\sigma(\lambda)$ однозначно определяется и удовлетворяет условию

$$\int_{R_n} \exp \left(\sum_{k=1}^n a_k |\lambda_k|^{\frac{1}{1-\alpha_k}} \right) d\sigma(\lambda) < \infty \text{ при любых } a_k > 0.$$

Верно также и обратное; всякий такой функционал есть положительно-определенный функционал по С. Н. Бернштейну.

Пример 3. Рассмотрим пространство ${}^+S_{\alpha}^{\beta}$ всех четных функций из S_{α}^{β} , зависящих от одной переменной. Инволюция и умножение прежние. Основным характерным оператором будет оператор $C = d^2/ds^2$.

Теорема 6. Всякий положительно-определенный функционал над ${}^+S_{\alpha}^{\beta}$ допускает представление:

$$T = \int_0^{\infty} \cos \sqrt{\mu} s d\sigma_1(\mu) + \int_0^{\infty} \operatorname{ch} \sqrt{\lambda} s d\sigma_2(\lambda);$$

мера $\sigma_2 \equiv 0$, если $\alpha \geq 1$.

Вопрос о единственности мер σ_i эквивалентен вопросу о самосопряженности в H_T оператора $C = d^2/ds^2$. Используя результаты по единственности решения задачи Коши для уравнения теплопроводности, можно показать, что d^2/ds^2 самосопряжен, если $\alpha \geq 1/2$. Если $\alpha < 1/2$, то, как показано в (2), единственности, вообще говоря, нет.

Теорема 7. Всякий непрерывный положительно-определенный функционал T над ${}^+S_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{\beta_1, \dots, \beta_n}$, $\alpha_k \geq 1/2$, представим в виде:

$$T = \int e^{i(s, \lambda)} d\sigma(\lambda_1, \dots, \lambda_n),$$

где $\sigma(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ — четная мера, на прямом произведении множеств $\Gamma_k = \{\lambda : \operatorname{Re} \lambda_k \cdot \operatorname{Im} \lambda_k = 0\}$, если $\alpha_k < 1$, и $\Gamma_k = \{\lambda : \operatorname{Im} \lambda_k = 0\}$, если $\alpha_k \geq 1$. Мера σ определяется однозначно и удовлетворяет условию с любыми $c_k > 0$, $d_k > 0$

$$\int_{\Gamma_1 \times \dots \times \Gamma_n} \exp \left(- \sum_{k=1}^n c_k |\operatorname{Re} \lambda_k|^{\frac{1}{\beta_k}} + \sum_{k=1}^n d_k |\operatorname{Im} \lambda_k|^{\frac{1}{1-\alpha_k}} \right) d\sigma(\lambda_1, \dots, \lambda_n) < \infty.$$

Для случая $S_{1/2}^1$ другим способом этот результат был получен ранее И. М. Гельфандом и Ся До-шином (2) в одномерном случае и Н. Я. Виленкиным (3) в многомерном случае. Отметим также работу Е. Вул (10), посвященную вопросу единственности мер в представлении положительно-определенного функционала.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Schwartz, *Théorie des distributions*, 2, Paris, 1950. ² И. М. Гельфанд, Ся До-шин, Усп. матем. наук, 14, № 5 (1959). ³ Н. Я. Виленкин, Усп. матем. наук, 15, № 3 (1960). ⁴ М. Г. Крейн, ДАН, 53, № 1 (1946). ⁵ Ю. М. Березанский, ДАН, 110, № 6 (1956). ⁶ И. М. Гельфанд, А. Г. Костюченко, ДАН, 103, № 3 (1955). ⁷ С. Foias, С. R., 248, № 8 (1959). ⁸ И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Обобщенные функции, в. 2, гл. IV, М., 1958. ⁹ Б. С. Митягин, Тр. Моск. матем. общ., 9 (1960). ¹⁰ Е. Вул, ДАН, 129, № 4 (1959).

В. Г. ЛЕМЛЕЙН

ОБ ИНДУЦИРОВАНИИ СВЯЗНОСТИ ПОСТОЯННОЙ КРИВИЗНЫ В АССОЦИИРОВАННЫХ ЦЕНТРО-ПРОЕКТИВНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ ЛОКАЛЬНО-ПРОЕКТИВНОГО МНОГООБРАЗИЯ

(Представлено академиком П. С. Александровым 16 XI 1959)

1. Пусть в локально-проективном многообразии, т. е. в многообразии, определяемом невырожденными дробно-линейными преобразованиями локальных координатных систем

$$x^{i'} = \frac{a_i^{i'} x^i}{b_i x^i + 1} + c^{i'} \quad (a_i^{i'}, b_i, c^{i'} - \text{const}), \quad (1)$$

задан основной относительный скаляр $a = a(x)$ веса единица. Тогда объект

$$\gamma_{jk}^p(x) = \frac{1}{(n+1)} \delta_j^p \frac{\partial \ln a(x)}{\partial x^k} + \frac{1}{(n+1)} \delta_k^p \frac{\partial \ln a(x)}{\partial x^j} \quad (2)$$

может быть принят за объект аффинной связности ⁽¹⁾, а тензор кривизны и тензор Риччи, как показывают непосредственные вычисления, принимают, соответственно, вид:

$$R_{kij}^h(x) = \frac{1}{(1-n)} (\delta_i^h R_{jk} - \delta_j^h R_{ik}); \quad (3)$$

$$R_{ij}(x) = \frac{1-n}{n+1} \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln a}{\partial x^i} \frac{\partial \ln a}{\partial x^j} - \frac{\partial^2 \ln a}{\partial x^i \partial x^j} \right) = (1-n) a^{\frac{1}{n+1}} \frac{\partial^2 a^{-\frac{1}{n+1}}}{\partial x^i \partial x^j}. \quad (4)$$

В дальнейшем будем предполагать, что

$$\det \|R_{ij}(x)\| \neq 0. \quad (5)$$

2. Основной относительный скаляр в каждом локальном центро-проективном пространстве $\{P^n\}$ ⁽²⁾ определяет величину

$$\alpha(x, u) = \frac{a(x)}{\left(\frac{a^{\frac{n+1}{2}}}{2} \frac{\partial^2 a^{-\frac{1}{n+1}}}{\partial x^i \partial x^j} u^i u^j - \frac{2}{(n+1)} \frac{\partial \ln a}{\partial x^i} u^i + 1 \right)^{\frac{n+1}{2}}}, \quad (6)$$

преобразующуюся при дробно-линейных преобразованиях

$$u^{i'} = \frac{\frac{\partial x^{i'}}{\partial x^i} u^i}{-\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \det \|\partial x^{r'}/\partial x^r\|}{\partial x^q} u^q + 1},$$

индуцируемых преобразованиями (1) в $\{P^n\}$, по закону относительного скаляра веса единица и удовлетворяющую условиям

$$\alpha(x, u) \Big|_{u=0} = a(x), \quad \frac{\partial \alpha(x, u)}{\partial u^k} \Big|_{u=0} = \frac{\partial a(x)}{\partial x^k}, \quad \frac{\partial \alpha(x, u)}{\partial u^k \partial u^l} \Big|_{u=0} = \frac{\partial^2 a(x)}{\partial x^k \partial x^l}. \quad (7)$$

По α можно построить в $\{P^n\}$ связность

$$\Gamma_{jk}^p(x, u) = \frac{\delta_f^p \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln a}{\partial x^k} - \frac{\frac{2}{n+1} \frac{\partial^2 a}{\partial x^k \partial x^q} u^q}{2} \right) + \delta_k^p \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln a}{\partial x^j} - \frac{\frac{2}{n+1} \frac{\partial^2 a}{\partial x^j \partial x^q} u^q}{2} \right)}{\frac{\frac{2}{n+1} \frac{\partial^2 a}{\partial x^q \partial x^l} u^q u^l}{2} - (n+1) \frac{\partial \ln a}{\partial x^q} u^q + 1}. \quad (8)$$

3. Теорема. Для того чтобы связность, определяемая в $\{P^n\}$ объектом

$$\gamma_{jk}^p(u) = \frac{1}{(n+1)} \delta_f^p \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^k} + \frac{1}{(n+1)} \delta_k^p \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^j}, \quad (9)$$

была связностью постоянной кривизны $K \neq 0$, необходимо и достаточно, чтобы она была римановой, а это возможно тогда и только тогда, когда

$$\alpha = \frac{c}{c_i u^i u^i + 2c_i u^i + 1}, \quad \det \|c_i c_j - c_{ij}\| \neq 0. \quad (10)$$

Кроме того, при естественном требовании

$$\alpha^2 = \det \|g_{ij}\| \quad (11)$$

кривизна K и сам метрический тензор ($g_{ij} = g_{ji}$) определяются с точностью до множителей ε (соответственно $\bar{\varepsilon}$), равных корням n -й степени из единицы, а $c^2 = \frac{1}{K^n} \det \|c_i c_j - c_{ij}\|$.

Доказательство. Требование ковариантной постоянности тензора g_{ij} относительно связности (9) приводит к системе

$$\frac{\partial g_{ij}}{\partial u^k} = \frac{1}{(n+1)} \left(g_{ik} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^j} + 2g_{ij} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^k} + g_{kj} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} \right), \quad (12)$$

условия интегрируемости которой имеют вид

$$g_{ik} \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^j} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^l} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^i \partial u^l} \right) + g_{kj} \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^l} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^i \partial u^l} \right) - g_{il} \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^j} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^k} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^j \partial u^k} \right) - g_{lj} \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^k} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^i \partial u^k} \right) = 0. \quad (13)$$

Отсюда, в частности, при $i = j$ имеем

$$g_{ik} = \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^l} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^i \partial u^l} \right) = g_{il} \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^k} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^i \partial u^k} \right).$$

Теперь нетрудно видеть, что система (13) эквивалентна

$$\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^j} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^i \partial u^j} = -(n+1) K \cdot g_{ij}. \quad (14)$$

Подставляя в (12) значение g_{ij} из (14), получаем

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial \ln K}{\partial u^k} \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^j} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^i \partial u^j} \right) = \\ & = \frac{4}{(n+1)^2} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^j} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^k} - \frac{2}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^j \partial u^k} + \frac{\partial^3 \ln \alpha}{\partial u^i \partial u^j \partial u^k}. \end{aligned} \quad (15)$$

Однако в действительности уравнения (15) могут быть записаны в более простом виде

$$\frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i \partial u^j \partial u^k} - \frac{2}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^j \partial u^k} + \frac{4}{(n+1)^2} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^j} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^k}, \quad (16)$$

ибо $K = \text{const}$. В самом деле, в силу формул (3) и (4), написанных для связности (9), имеем

$$R_{ij}(u) = (n-1) K \cdot g_{ij}, \quad R_{lk, ij}(u) = K \cdot (g_{lj} g_{ki} - g_{li} g_{kj}). \quad (17)$$

Таким образом, при $n > 2$ $K = \text{const}$.

Далее, при $n = 2$, в силу симметрии правой части (15) по любой паре индексов, должны выполняться равенства

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^1} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^1} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{(\partial u^1)^2} \right) \frac{\partial \ln K}{\partial u^2} - \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^1} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^2} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^1 \partial u^2} \right) \frac{\partial \ln K}{\partial u^1} = 0, \\ & - \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^2} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^1} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^2 \partial u^1} \right) \frac{\partial \ln K}{\partial u^2} - \left(\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^2} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^2} - \frac{\partial^2 \ln \alpha}{(\partial u^2)^2} \right) \frac{\partial \ln K}{\partial u^1} = 0. \end{aligned}$$

Следовательно, $K = \text{const}$, ибо $\det \| R_{ij}(u) \| \neq 0$.

Решая теперь систему (16), которая может быть переписана в виде

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^i} - \frac{2}{n+1} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial u^j} \right)}{\partial u^k} + \frac{\partial \left(\frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial u^i \partial u^j} - \frac{2}{n+1} \right)}{\partial u^k} = 0$$

или

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial u^i \partial u^j} - \frac{2}{n+1} \alpha = \tilde{c}_{ij},$$

где $\tilde{c}_{ij} = \text{const}$ и $\tilde{c}_{ij} = \tilde{c}_{ji}$, получаем

$$\alpha = \frac{c}{(c_{ij} u^i u^j + 2c_i u^i + 1)^{\frac{n+1}{2}}}. \quad (18)$$

Далее, из (17) имеем

$$\det \| R_{ij}(u) \| = (n-1)^n \cdot K^n \cdot \det \| g_{ij} \|,$$

следовательно, в силу условия (11) и (10), получаем

$$c^2 = \frac{1}{K^n} \cdot \det \| c_i c_j - c_{ij} \|.$$

Отсюда же видно, что кривизна K и метрический тензор g_{ij} определяются с точностью до множителей ε (соответственно $\bar{\varepsilon}$).

4. Связность (8) получается внесением (6) в (9), а так как (6) имеет такую же структуру, что и (18), причем, в силу (5),

$$\det \| R_{ij}(x, u) \| = (n-1)^n K^n(x) \det \| g_{ij}(x, u) \| \neq 0, \quad (19)$$

то (8) определяет в каждом $\{P^n\}$ связность постоянной кривизны. Далее, в силу (7),

$$\begin{aligned} \Gamma_{jk}^p(x, u) \Big|_{u=0} &= \gamma_{jk}^p(x), \quad \frac{\partial \Gamma_{jk}^p(x, u)}{\partial u^l} \Big|_{u=0} = \frac{\partial \gamma_{jk}^p(x)}{\partial x^l}, \\ R_{kij}^h(x, u) \Big|_{u=0} &= R_{kij}^h(x), \quad R_{ij}(x, u) \Big|_{u=0} = R_{ij}(x). \end{aligned} \quad (20)$$

Наконец, при естественном требовании

$$\alpha^2(x, u) = \det \| g_{ij}(x, u) \|^2$$

из (19), учитывая (20), имеем

$$K(x) = \frac{\varepsilon}{(n-1)} \sqrt[n]{\frac{\det \| R_{ij}(x) \|}{a^2(x)}}, \quad (21)$$

и, следовательно, из

$$R_{ij}(x, u) = (n-1) K(x) g_{ij}(x, u)$$

получаем

$$g_{ij}(x, u) = \bar{\varepsilon} R_{ij}(x, u) \sqrt[n]{\frac{a^2(x)}{\det \| R_{ij}(x) \|}},$$

а при $u = 0$

$$g_{ij} = (x) \bar{\varepsilon} R_{ij}(x) \sqrt[n]{\frac{a^2(x)}{\det \| R_{ij}(x) \|}}, \quad (22)$$

Заметим в заключение, что кривизна (21) является функцией точки локально-проективного многообразия и, следовательно, при $K \neq \text{const}$ ковариантная производная тензора (22) в связности (2) отлична от нуля.

Московский городской педагогический институт
им. В. П. Потемкина

Поступило
13 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Г. Лемлейн, ДАН, 128, № 4 (1959). ² В. Г. Лемлейн, ДАН, 129, № 2 (1959).

Ю. И. ЛЮБИЧ и В. И. МАЦАЕВ

К СПЕКТРАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ЛИНЕЙНЫХ ОПЕРАТОРОВ В БАНАХОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 16 XI 1959)

Пусть A — линейный оператор в банаховом пространстве. Условимся называть его S -оператором, если выполнены следующие требования:

I. Спектр оператора A лежит на вещественной оси.

II. Для каждого конечного интервала Δ вещественной оси существует инвариантное относительно оператора A подпространство $L(\Delta)$ такое, что: а) на $L(\Delta)$ оператор A определен всюду и ограничен; б) спектр индуцированной на $L(\Delta)$ части оператора A состоит из пересечения спектра оператора A с интервалом Δ и, быть может, концов интервала Δ ; в) каждое инвариантное подпространство, на котором оператор A определен всюду, ограничен и имеет в качестве спектра часть сегмента Δ , входит в $L(\Delta)$.

III. Система инвариантных подпространств $L(\Delta)$, отвечающая любому покрытию вещественной оси конечными интервалами, полна.

Очевидно, любой S -оператор определен на плотной области, замкнут и его спектр непуст.

Примерами S -операторов могут служить самосопряженный оператор, а также определенный на всем пространстве ограниченный оператор с вещественным нигде не плотным спектром.

Приведем пример определенного на всем пространстве ограниченного оператора с вещественным спектром, не являющегося S -оператором.

Возьмем монотонно стремящуюся к $+\infty$ последовательность $\{\mu_n\}_0^\infty$ положительных чисел, для которой

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\mu_n}} = \infty,$$

и обозначим через $Q\{\mu_n\}$ гильбертово пространство бесконечно дифференцируемых функций $x(s)$ ($0 \leq s \leq 1$), удовлетворяющих условию

$$\|x\| \equiv \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!^2 \mu_n^{2n}} \int_0^1 |x^{(n)}(s)|^2 ds \right]^{1/2} < \infty.$$

В силу известной теоремы Т. Карлемана ⁽¹⁾ пространство $Q\{\mu_n\}$ есть квазианалитический класс. Оператор умножения на независимую переменную s в пространстве $Q\{\mu_n\}$ обладает всеми требуемыми свойствами.

В настоящей заметке даются некоторые условия того, чтобы оператор был S -оператором. Родственные вопросы изучались в работах ⁽²⁾.

Назовем линейный оператор A в банаховом пространстве локально корректным, если: 1) A — замкнутый оператор с плотной областью определения D_A ; 2) задача Коши

$$i \frac{dx(t)}{dt} = Ax(t) \quad (-\infty < t < \infty), \\ x(0) = x$$

при любом $x \in D_A$ имеет единственное решение

$$x(t) \equiv U_t x$$

в классе сильно дифференцируемых вектор-функций; 3) оператор U_t равномерно ограничен в каждом конечном интервале изменения t .

Определенный на всем пространстве ограниченный оператор, очевидно, локально корректен. Вообще, для локальной корректности замкнутого оператора с плотной областью определения необходимо и достаточно, чтобы он был производящим оператором сильно непрерывной группы ограниченных операторов ⁽³⁾.

Теорема 1. Если оператор A локально корректен и если сходится интеграл *

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln \|U_t\|}{1+t^2} dt, \quad (1)$$

то A есть S -оператор.

В основе этой теоремы лежит идея об эквивалентности спектрального анализа оператора A и гармонического анализа функций $f(U_t x)$ (x — произвольный вектор, f — произвольный линейный функционал). Переход к тому или иному эволюционному уравнению с целью исследования спектральных свойств оператора неоднократно применялся в теории дифференциальных операторов ⁽⁴⁾.

Условие сходимости интеграла (1) известно в теории нормированных колец как условие регулярности кольца ⁽⁵⁾, порождаемого оператором A . У нас оно появляется непосредственно при гармоническом анализе «быстро растущих» функций $f(U_t x)$ как условие неквазианалитичности преобразований Фурье соответствующих «основных» функций ⁽⁶⁾.

Конструкции, применяемые при доказательстве теоремы 1, основаны на некоторых результатах В. А. Марченко и О. И. Иноземцева ⁽⁷⁾ и Л. И. Ронкина ⁽⁸⁾.

Условие сходимости интеграла (1) в формулировке теоремы 1 не может быть ослаблено. Именно, справедлива

Теорема 2. Пусть измеримая локально ограниченная функция $\alpha(t) \geq 1$ ($-\infty < t < \infty$) удовлетворяет условию

$$\alpha(t+s) \leq \alpha(t)\alpha(s) \quad (-\infty < t, s < \infty).$$

Если при этом

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln \alpha(t)}{1+t^2} dt = \infty,$$

то существует такое гильбертово пространство и в нем такой локально корректный оператор A с вещественным спектром, не являющийся S -оператором, что

$$\|U_t\| \leq \alpha(t) \quad (-\infty < t < \infty).$$

Упомянутый оператор A в наиболее важном случае, когда

$$\lim_{t \rightarrow \pm\infty} \frac{\ln \alpha(t)}{t} = 0,$$

строится как оператор дифференцирования $-i \frac{d}{ds}$ в классе $L^2_{\alpha^2}(-\infty, \infty)$. Этот оператор не имеет ни одного инвариантного подпространства, на

* Вопрос о характере сходимости интеграла (1) не возникает, так как можно показать, что в случае сходимости всегда будет $\|U_t\| \geq 1$.

котором он был бы определен всюду и ограничен. Причина этого — квазианалитичность преобразований Фурье функций из $L^2_{\alpha^2}(-\infty, \infty)$.

Для определенного на всем пространстве ограниченного оператора A сходимость интеграла (1) равносильна вещественности спектра и сходимости при этом интеграла

$$\int_0^\infty \ln \ln M(\delta) d\delta, \quad (2)$$

где

$$M(\delta) = \sup_{|\operatorname{Im} \lambda| \geq \delta} \|R_\lambda\|,$$

R_λ — резольвента оператора. Существует, однако, и прямой способ спектрального анализа операторов с вещественным спектром и со сходящимся интегралом (2). Этот способ основан на одной теореме Н. Левинсона (⁹, стр. 135), позволяющей строить аналитические функции с некоторыми специальными свойствами.

Теорема 3. Пусть A — определенный на плотной области замкнутый оператор с вещественным спектром. Если

$$\int_0^\infty \ln \ln M(\delta) d\delta < \infty, \quad (3)$$

то A есть S -оператор.

Эта теорема в приложениях, по-видимому, значительно более эффективна, чем теорема 1.

Техника, развитая при доказательстве теоремы 3, без существенных осложнений переносится на операторы, спектр которых в окрестности каждой своей точки сгущения располагается на некоторой аналитической дуге. Эта техника позволяет также производить разделение частей спектра, связанных между собой конечным числом аналитических дуг. Разумеется, при этом должны выполняться условия, аналогичные условию (3).

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
13 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Carleman, Les fonctions quasianalytiques, Paris, 1926. ² R. Godement, Ann. Sci. de l'Ecole Norm. Sup., 64, 119 (1947); J. Wermer, Duke Math. J., 19, № 4 (1952); J. Wermer, 12-te Scand. Matem. Kongr. Lund, 1953, 1954; F. Wolf, Proc. Int. Congr. Math. Amsterdam, 1954; M. Dunford, Proc. Symp. Stillwater-Oklahoma, 1955; F. Wolf, Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch., A60, № 3 (1957). ³ С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 118, № 2 (1958). ⁴ А. Я. Повзнер, Матем. сборн., 23 (65), в. 1, 3 (1948); Б. М. Левитан, Усп. матем. наук, 4, в. 1 (1949); В. А. Марченко, Тр. Моск. матем. общ., 1, 327 (1952); Б. М. Левитан, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, № 4, 437 (1956). ⁵ Г. Е. Шилов, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 21 (1947). ⁶ И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Усп. матем. наук, 8, в. 3 (1953). ⁷ В. А. Марченко, О. И. Иноземцев, Усп. матем. наук, 11, в. 2, 173 (1956). ⁸ Л. И. Ронкин, ДАН, 92, № 5, 887 (1953). ⁹ N. Levinson, Gap and Density Theorems, N. Y., 1940.

М. Л. РАСУЛОВ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНТУРНОГО ИНТЕГРАЛА К РЕШЕНИЮ СМЕШАННЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ С РАЗРЫВНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 XI 1959)

В заметке метод контурного интеграла, данный в (1-3), применяется к решению смешанной задачи (1) — (8). Доказывается, что при условиях 1°—3° эта задача для достаточно гладких $\Phi^{(i)}(x)$, $f^{(i)}(x, t)$ имеет решение, представимое в виде суммы (8) и (9).

Пусть D_1, D_2 — ограниченные области точек $x = (x_1, x_2, x_3)$, лежащие внутри замкнутой поверхности Γ_2 , причем граница Γ_1 области D_1 есть также замкнутая поверхность, заключенная внутри поверхности Γ_2 .

Рассмотрим задачу нахождения решений уравнений

$$c^{(i)}(x) M\left(t, \frac{\partial}{\partial t}\right) v^{(i)} = \mathcal{L}^{(i)}\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) v^{(i)} + f^{(i)}(x, t), \quad x \in D_i, \quad (1)$$

удовлетворяющих граничным условиям

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow z} B^{(i)}\left(z, \frac{d}{dn_z}, M\right) v(x, t) &= \phi_i(z), \quad z \in \Gamma_1, \quad i = 1, 2; \\ \lim_{x \rightarrow z} B^{(3)}\left(z, \frac{d}{dn_z}, M\right) v(x, t) &= \phi_3(z), \quad z \in \Gamma_2, \end{aligned} \quad (2)$$

и начальным условиям

$$v^{(i)}(x, 0) = \Phi_i(x), \quad x \in D_i \quad (i = 1, 2), \quad (3)$$

где

$$\mathcal{L}^{(i)}\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) = \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + a_k^{(i)}(x) \frac{\partial}{\partial x_k} \right) + a(x); \quad M = b_0(t) \frac{\partial}{\partial t} + b_1(t);$$

$$\begin{aligned} B^{(i)}\left(z, \frac{d}{dn_z}, M\right) v &\equiv \sigma_{i0}(z) \frac{dv^{(i)}(x, t)}{dn_z} + \sigma_{i1}(z) v^1(x, t) + \\ &+ \sigma_{i2}(z) v^{(2)}(x, t) + \sigma_{i3}(z) M \left\{ \frac{dv^{(i)}(x, t)}{dn_z} + \sigma_{i4}(z) v^1(x, t) + \right. \\ &\left. + \sigma_{i5}(z) v^2(x, t) \right\} = \phi_i(z), \quad z \in \Gamma_1, \quad i = 1, 2; \\ B^{(3)}\left(z, \frac{d}{dn_z}, M\right) v &= \sigma_{30}(z) \frac{dv^{(2)}(x, t)}{dn_z} + \sigma_{31}(z) v^{(2)}(x, t) + \\ &+ \sigma_{32}(z) M \left\{ \frac{dv^{(2)}(x, t)}{dn_z} + \sigma_{33}(z) v^{(2)}(x, t) \right\} = \phi_3(z) \quad \text{при } z \in \Gamma_3; \end{aligned}$$

n_z — направление внутренней нормали к Γ_i в точке $z \in \Gamma_i$.

Пусть выполняются условия:

1°. В замкнутой области \bar{D}_i функции $a_k^{(i)}(x)$, $a^{(i)}(x)$ непрерывны, функции $c^{(i)}(x)$ один раз непрерывно дифференцируемы, а $b_0(t)$, $b_1(t)$ непрерывны на $[0, T]$ и $\int_0^t \frac{d\tau}{a_0(\tau)} > 0$.

2°. Функции $\sigma_{ij}(z)$ непрерывны на поверхности Γ_i , и одна из функций $\sigma_{i3}(z)$, $\sigma_{i3}(z)$ не обращается в нуль на Γ_i .

3°. Γ_i есть поверхности Ляпунова.

Рассмотрим спектральную задачу:

$$\mathcal{L}^{(i)}\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) u^{(i)} - \lambda^2 c^{(i)}(x) u^{(i)} = \Phi^{(i)}(x) \quad \text{при } x \in D_i \quad (i = 1, 2); \quad (4)$$

$$\lim_{x \rightarrow z} B^{(i)}\left(z, \frac{d}{dn_z}, \lambda^2\right) u(x, \lambda) = \psi_i(z) \quad \text{при } z \in \Gamma_1 \text{ и } i = 1, 2, \\ \lim_{x \rightarrow z} B^{(3)}\left(z, \frac{d}{dn_z}, \lambda^2\right) u(x, \lambda) = \psi_3(z) \quad \text{при } z \in \Gamma_2. \quad (5)$$

Обозначим через R_δ множество комплексных значений параметра λ , удовлетворяющих условиям: $|\lambda| \geq R$, $\cos \arg \pi \geq \delta$, где R — достаточно большое, δ — достаточно малое положительные числа.

Методом заметки (1) доказываются леммы:

Лемма 1. При условии 1° и при $x \in D_i$, $\xi \in D_j$ для всех $\lambda \in R_\delta$:

1) Существуют аналитические по λ в R_δ фундаментальные решения $P_{ij}(x, \xi, \lambda)$ (с особенностью в точке $x = \xi$) однородных уравнений, соответствующих уравнениям (4), допускающих представления

$$P^{(i,j)}(x, \xi, \lambda) = P_0^{(i)}(x - \xi, \xi, \lambda) + \int_{D_i} P_0^{(i)}(x - y, y, \lambda) h^{(i,j)}(y, \xi, \lambda) dy, \quad (6)$$

где $P_0^{(i)}(x - \xi, \xi, \lambda) = \exp\{-\lambda \sqrt{c^{(i)}(\xi)} |x - \xi|\} / 4\pi |x - \xi|$; $|x - \xi|$ обозначает длину вектора $x - \xi$.

2) Для интегрального доведка $P_1^{(i,j)}(x, \xi, \lambda)$, его плотности $h^{(i,j)}(x, \xi, \lambda)$ и самого фундаментального решения $P^{(i,j)}(x, \xi, \lambda)$ имеют место оценки

$$|h^{(i,j)}(x, \xi, \lambda)| < c \exp\{-\varepsilon |\lambda| |x - \xi|\} / |x - \xi|^{\beta_1}, \\ |P_1^{(i,j)}(x, \xi, \lambda)| < c \exp\{-\varepsilon |\lambda| |x - \xi|\} / |\lambda|^{\beta_2} |x - \xi|, \\ \left| \frac{\partial^s P^{(i,j)}(x, \xi, \lambda)}{\partial x_k^s} \right| < c \exp\{-\varepsilon |\lambda| |x - \xi|\} / |x - \xi|^{\beta_3 + s},$$

где $\beta_1 = 3$ при $i \neq j$; $\beta_1 = 2$ при $i = j$; $\beta_2 = 0$ при $i = j$, $\beta_2 = 1$ при $i \neq j$; $\beta_3 = 1$ при $i = j$; $\beta_3 = 2$ при $i \neq j$ ($s = 0, 1$).

3) При $x \in D_i$ функция

$$u^{(i)}(x, \lambda) = - \sum_{j=1}^3 \int_{D_j} P^{(i,j)}(x, \xi, \lambda) \Phi_j(\xi) d\xi D_j$$

является решением уравнения (4).

Лемма 2. При условиях 1°—3° для всех $\lambda \in R_\delta$:

1) При $x \in D_i$ существуют аналитические по $\lambda \in R_\delta$ решения $u^{(i)}(x, \lambda)$ ($i = 1, 2$) соответствующих однородных уравнений (4), удовлетворяющие граничным условиям (5), представимые в виде потенциалов простого слоя:

$$u_1^{(1)}(x, \lambda) = \int_{\Gamma_1} P^{(1,1)}(x, y, \lambda) \mu_1(y) dy \Gamma_1, \quad x \in D_1; \\ u_1^{(2)}(x, \lambda) = \int_{\Gamma_1} P^{(2,2)}(x, y, \lambda) \mu_2(y) dy \Gamma_2 + \int_{\Gamma_2} P^{(2,2)}(x, y, \lambda) \mu_3(y) dy \Gamma_2, \quad x \in D_2. \quad (7)$$

2) Подставляя (7) в граничные условия (5), получают систему трех интегральных уравнений Фредгольма второго рода относительно плотностей $\mu_i(y)$ ($i = 1, 2, 3$), которые для $\lambda \in R_\delta$ решаются методом итерации, указанным в (1).

3) Для решения $u_1^{(i)}(x, \lambda)$ ($i = 1, 2$) при $x \in D_i$ справедливы оценки

$$\left| \frac{d^k}{dn_z^k} u_1^{(i)}(x, \lambda) \right| < c, \quad z \in \Gamma_i \quad \text{при } x \in \bar{D}_i \quad (i = 1, 2; k = 0, 1);$$

$$|\partial^s u_1^{(i)}(x, \lambda) / \partial x_k^s| < c \exp \{-\varepsilon |\lambda| h\} / h^{s+1} \quad \text{при } x \in \bar{D}_{i1} \quad (i = 1, 2; s = 0, 1, 2),$$

где c — постоянное; h — минимальное расстояние между точками границ областей D_{i1}, D_i ($i = 1, 2$); D_{i1} — произвольная область, лежащая вместе с границей в области D_i .

Из лемм 1 и 2 следует существование функции Грина

$$G^{(i,j)}(x, \xi, \lambda) = P^{(i,j)}(x, \xi, \lambda) - Q^{(i,j)}(x, \xi, \lambda) \quad \text{при } x \in D_i, \xi \in D_j,$$

для регулярной части $Q^{(i,j)}(x, \xi, \lambda)$ которой справедлива лемма 2 для всякой внутренней точки ξ области D_j , причем оценки леммы 2 выполняются для $Q^{(i,j)}(x, \xi, \lambda)$ равномерно относительно $x \in \bar{D}_{i1}, \xi \in \bar{D}_{j1}$ ($i, j = 1, 2$).

Пусть S — кривая, расположенная в области R_δ комплексной плоскости λ и асимптотически приближающаяся к прямым $\cos \arg \lambda = \delta$.

При помощи лемм 1 и 2 доказываются теоремы:

Теорема 1. При условиях 1°—3°, если $\Phi^{(i)}(x)$ — непрерывно дифференцируемая функция в области D_i , обращающаяся в нуль в некоторой граничной полосе этой области, то однородные уравнения, соответствующие уравнениям (1) при $x \in D_i$, имеют решения $v_1^{(i)}(x, t)$, удовлетворяющие граничным условиям (2) и нулевым начальным условиям ($v_1^{(i)}(x, 0) = 0$), представимые формулой

$$v_1^{(i)}(x, t) = \frac{-1}{\pi \sqrt{-1}} \int_S \frac{u_1^{(i)}(x, \lambda)}{\lambda} \exp \left\{ \int_0^t \frac{\lambda^2 - b_1(\tau)}{b_0(\tau)} d\tau \right\} d\lambda, \quad x \in D_i. \quad (8)$$

Теорема 2. При условиях теоремы 1, если $f^{(i)}(x, t)$ — непрерывно дифференцируемая один раз по x , два раза по t при $x \in \bar{D}_i$ ($i = 1, 2$), $t \in [0, T]$ функция, обращающаяся в нуль в некоторой граничной полосе области D_i при всех t из интервала изменения t , то уравнения (1) при $x \in D_i$ имеют решения $v_2^{(i)}(x, t)$ ($i = 1, 2$), удовлетворяющие однородным граничным условиям, соответствующим условиям (2), и начальным условиям (3), представимые формулой

$$v_2^{(i)}(x, t) = \frac{-1}{\pi \sqrt{-1}} \int_S \lambda d\lambda \sum_{j=1}^3 \int_{D_j} G^{(i,j)}(x, \xi, \lambda) \left\{ c^{(j)}(\xi) \Phi^{(j)}(\xi) + \exp \left(\int_0^t \frac{\lambda^2 - b_1(\tau)}{b_0(\tau)} dt \right) + \int_0^t \frac{f^{(j)}(\xi, \tau)}{b_0(\tau)} \exp \left(- \int_\tau^t \frac{\lambda^2 - b_1(\tau_1)}{b_0(\tau_1)} d\tau_1 \right) d\tau \right\} d_\xi D_j. \quad (9)$$

Примечание 1. Таким же образом можно решить аналогичную смешанную задачу, когда на внешней поверхности Γ_2 задано для $v^{(2)}$ условие Дирихле. В этом случае второе слагаемое во второй из формул (7) заменится потенциалом двойного слоя.

Примечание 2. Как показано в заметке (3), для задачи (1) — (3) при условии $\sigma_{i2}(z) = 0$ на Γ_i решение можно построить эффективно.

Поступило
3 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Л. Расулов, ДАН, 125, № 1 (1959). ² М. Л. Расулов, ДАН, 125, № 2 (1959). ³ М. Л. Расулов, ДАН, 128, № 3 (1959).

М. И. СЕРОВ

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ СПЕКТРА НЕСАМОСОПРЯЖЕННОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ОПЕРАТОРА ВТОРОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 11 XI 1959)

Рассмотрим уравнение

$$y'' + p(x)y' + [q(x) - \lambda]y = 0 \quad (1)$$

непрерывными комплексными периодическими коэффициентами, $p(x+1) = p(x)$, $q(x+1) = q(x)$. Спектром уравнения (1) будем называть множество комплексных значений параметра λ , при которых уравнение (1) имеет хотя бы одно ограниченное вдоль всей действительной оси решение.

Известно ⁽¹⁾, что при любом λ уравнение (1) имеет решение $y(x)$, удовлетворяющее при всех x условию

$$y(x+1) = sy(x),$$

где s — любой из корней характеристического уравнения

$$s^2 - F(\lambda)s + \exp\left[-\int_0^1 p(x)dx\right] = 0. \quad (2)$$

Здесь $F(\lambda) = y_1(1, \lambda) + y_2'(1, \lambda)$; $y_1(x, \lambda)$ и $y_2(x, \lambda)$ — фундаментальная система решения уравнения (1), удовлетворяющая начальным условиям

$$\begin{aligned} y_1(0, \lambda) &= 1, & y_2(0, \lambda) &= 0, \\ y_1'(0, \lambda) &= 0, & y_2'(0, \lambda) &= 1. \end{aligned}$$

Функция $F(\lambda)$ — целая аналитическая параметра λ . Для того чтобы точка λ_0 принадлежала спектру, необходимо и достаточно, чтобы модуль хотя бы одного из корней s_1, s_2 уравнения (2) был равен единице.

Будем называть точку λ точкой типа $+$, если при данном значении λ модули корней s_1, s_2 уравнения (2) оба больше или оба меньше единицы, точкой типа $-$, если при этом значении λ модуль одного из корней s_1, s_2 больше, а модуль другого меньше единицы.

Можно доказать следующие утверждения.

1. Если $\int_0^1 \operatorname{Re} p(x)dx = 0$, то множество точек типа $+$ пусто; если

$\int_0^1 \operatorname{Re} p(x)dx \neq 0$, то существуют как точки типа $-$, так и точки типа $+$.

Как множество точек типа $+$, так и множество точек типа $-$ открытые множества, каждая связная компонента которых (будем называть ее областью типа $+$ или, соответственно, областью типа $-$) имеет своей границей континуум точек спектра.

2. Если $\int_0^1 \operatorname{Re} p(x) dx \neq 0$, то в любой окрестности каждой точки спектра есть как точки типа $+$, так и точки типа $-$. Отсюда следует, что если две области имеют общей границей какой-то отрезок спектра, то эти области различных типов.

3. Каждая область типа $-$ неограничена, откуда следует, что каждая ограниченная область типа $+$ односвязна.

Задача о спектре, рассматриваемая здесь, равносильна задаче о совокупности спектров операторов, определенных на отрезке $[0, 1]$ уравнением (1) и граничными условиями

$$y(1) = e^{it}y(0); \quad y'(1) = e^{it}y'(0) \quad (3)$$

при всех действительных t . При каждом фиксированном t этот оператор имеет счетное множество собственных значений $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_n, \dots$, расположение которых на λ -плоскости подчиняется известной асимптотике ⁽²⁾. При изменении t в условиях (3) образом окружности $s = e^{it}$ будут кривые $\lambda_n(s)$, совокупность которых и образует спектр уравнения (1). Имеют место два существенно различных случая.

А. Если $\int_0^1 \operatorname{Re} p(x) dx = 0$, то спектр состоит из конечного или счетного множества компонент, каждая из которых гомеоморфна отрезку и является его аналитическим образом. Примером может служить хорошо изученный самосопряженный случай $p(x) \equiv \operatorname{Im} q(x) \equiv 0$, когда спектр состоит из отрезков действительной оси.

В. Если $\int_0^1 \operatorname{Re} p(x) dx \neq 0$, то спектр состоит из конечного множества компонент, каждая из которых в расширенной λ -плоскости гомеоморфна окружности и является ее аналитическим образом. Тривиальным примером может служить случай постоянных p и q , где $\operatorname{Re} p \neq 0$. В этом случае спектром является парабола на λ -плоскости. Относительно взаимного расположения этих компонент утверждения 1 — 3 позволяют сделать следующие выводы. Две компоненты спектра могут, вообще говоря, иметь общую точку, которая будет кратной точкой спектра. Но если хотя бы одна из двух компонент ограничена, то более одной общей точки две такие компоненты иметь не могут, так как это привело бы к образованию двух соседних ограниченных областей, что утверждениями 1 — 3 исключается. Ни одна из двух ограниченных компонент не может лежать внутри другой по той же причине. Несколько компонент могут, вообще говоря, образовать цепочку, когда каждая следующая компонента имеет общую точку с предыдущей. Но из тех же соображений очевидно, что такая цепочка не может быть «замкнутой» в конечной части λ -плоскости.

Некоторые метрические характеристики для спектра можно получить из следующих соображений.

Замена $u(x) = \exp \left[\int_0^x f(x) dx \right] y(x)$, где $f(x)$ — непрерывная комплексная функция с периодом 1, преобразует уравнение (1) к виду

$$u'' + [p(x) - 2f(x)]u' + [q(x) + f^2(x) - p(x)f(x) - f'(x) - \lambda]u = 0. \quad (4)$$

Пусть точка λ_0 является точкой спектра уравнения (1). Рассмотрим число

$$A = \int_0^1 \operatorname{Re} f(x) dx \int_0^1 [\operatorname{Re} f(x) - \operatorname{Re} p(x)] dx.$$

Легко проверить справедливость утверждений:

а) Если $A = 0$, то λ_0 является точкой спектра и для уравнения (4).

Спектры уравнений (1) и (4) совпадают.

б) Если $A > 0$, то λ_0 является точкой типа $+$ для уравнения (4). В этом случае каждая компонента спектра уравнения (1) лежит внутри некоторой компоненты спектра уравнения (4), и внутри каждой компоненты спектра уравнения (4) лежит по крайней мере одна компонента спектра уравнения (1). Будем говорить, что в этом случае спектр уравнения (4) объемлет спектр уравнения (1).

в) Если $A < 0$, то λ_0 является точкой типа $-$ для уравнения (4). В этом случае спектр уравнения (1) объемлет спектр уравнения (4).

Если $f(x) = p(x)/2$, то мы приходим к уравнению

$$u'' + \left[q(x) - \frac{p^2(x)}{4} - \frac{p'(x)}{2} - \lambda \right] u = 0. \quad (5)$$

Спектр этого уравнения, как следует из ⁽³⁾, лежит в полосе

$$\inf \operatorname{Im} \left[q(x) - \frac{p^2(x)}{4} - \frac{p'(x)}{2} \right] \leq \operatorname{Im} \lambda \leq \sup \operatorname{Im} \left[q(x) - \frac{p^2(x)}{4} - \frac{p'(x)}{2} \right]. \quad (6)$$

В этом случае $A < 0$, и, следовательно, спектр уравнения (1) объемлет спектр уравнения (5), откуда следует, что каждая компонента спектра уравнения (1) имеет непустое пересечение с полосой (6).

Заметим, что доказанная в ⁽³⁾ теорема о числе нулей решения справедлива и для уравнения (1), а именно: никакое решение $y(x)$ уравнения (1) не может обратиться в нуль более, чем в $2n + 3$ точках действительного интервала (a, b) , если n есть сумма числа минимумов и числа максимумов функции

$$\operatorname{Im} \left[q(x) - \frac{p^2(x)}{4} - \frac{p'(x)}{2} \right]$$

в этом интервале, и функция (7) не равна постоянной ни на каком отрезке в (a, b) .

Поступило
18 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. Камке, Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям, ИЛ, 1951. ² М. А. Наймарк, Линейные дифференциальные операторы, 1954. ³ М. И. Серов, Усп. матем. наук, 6, 6 (1951).

С. А. СМОЛЯК

ε -ЭНТРОПИЯ КЛАССОВ $E_s^{\alpha, k}(B)$ И $W_s^\alpha(B)$ В МЕТРИКЕ L_2

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 16 XI 1959)

ε -Сетью для множества G в нормированном пространстве R называется такое подмножество G_ε элементов из R , что для любого $f \in G$ существует $\tilde{f} \in G_\varepsilon$ такой, что $\|f - \tilde{f}\| \leq \varepsilon$ (1). Пусть G имеет конечную ε -сеть при любом $\varepsilon > 0$. Если N_ε — наименьшее число элементов в ε -сети для G , то $\lg_2 N_\varepsilon = H_\varepsilon(G)$ называется ε -энтропией множества G относительно R .

Обозначим $E_s^{\alpha, k}(B)$ при $\alpha > 1/2$ ($W_s^\alpha(B)$ при $\alpha > 0$) класс комплекснозначных функций $f(x_1, \dots, x_s)$, имеющих период 1 по каждому переменному и разлагающихся в сходящийся в среднем ряд Фурье

$$f(x_1, \dots, x_s) = \sum_{m_1 \dots m_s = -\infty}^{\infty} C_{m_1 \dots m_s} \exp[2\pi i(m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)],$$

причем

$$|C_{m_1 \dots m_s}| \leq B \frac{\ln^k(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s) + 1}{(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha},$$

$$\left(\text{соответственно} \sum_{m_1 \dots m_s = -\infty}^{\infty} |(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha C_{m_1 \dots m_s}|^2 = \|f\|_{W_s^\alpha}^2 \leq B^2 \right),$$

где $\bar{m} = |m|$, если $m \neq 0$ и $\bar{0} = 1$. (По поводу классов $E_s^{\alpha, k}(B)$ см. (2, 3), где рассматриваются случаи $k = 0$ и фактически любое $k < -\alpha s$.)

Можно показать, что $W_s^\alpha(B)$ при целых α есть множество комплекснозначных функций $f(x_1, \dots, x_s)$, имеющих период 1 по каждому переменному и обладающих суммируемыми в квадрате частными производными $\partial^{\alpha_1 + \dots + \alpha_s} f / \partial x_1^{\alpha_1} \dots \partial x_s^{\alpha_s}$, $0 \leq \alpha_i \leq \alpha$.

Ниже оценивается ε -энтропия классов $E_s^{\alpha, k}(B)$ и $W_s^\alpha(B)$ относительно L_2 . Для оценок используется метод, изложенный в (1). Для описания предельного поведения функций, кроме знака O , используются обозначения $f \sim g$, если $\lim \frac{f}{g} = 1$; $f \lesssim g$ или $g \gtrsim f$, если $\lim \frac{f}{g} \leq 1$.

Теорема 1.

$$\begin{aligned} & \frac{2^{s+1}}{(s-1)! \ln 2} \frac{1}{\alpha^{s-2}} \left(\frac{B}{\varepsilon}\right)^{1/\alpha} \ln^{s-1} \left(\frac{B}{\varepsilon}\right) \lesssim \\ & \lesssim H_\varepsilon(W_s^\alpha(B)) \lesssim \frac{2^{s+1}}{(s-1)! \ln 2} \frac{(3\sqrt{2})^{1/\alpha}}{\alpha^{s-2}} \left(\frac{B}{\varepsilon}\right)^{1/\alpha} \ln^{s-1} \left(\frac{B}{\varepsilon}\right). \end{aligned} \quad (1)$$

Доказательство. Если имеется ε -сеть для $W_s^\alpha(B)$, состоящая из N элементов, то существуют N точек $f_i = (\dots, C_{m_1 \dots m_s}^{(i)}, \dots)$ ($i = 1, 2, \dots, N$)

таких, что N «шаров» $\|f - f_i\|_{L_2} \leq \varepsilon$ покрывают «эллипсоид» $\|f\|_{W_s^\alpha} \leq B$.

В частности, при любом Q N шаров

$$\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} |C_{m_1 \dots m_s} - C_{m_1 \dots m_s}^{(i)}|^2 \leq \varepsilon^2 \quad (2)$$

покрывают эллипсоид

$$\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} |(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha C_{m_1 \dots m_s}|^2 \leq B^2; \quad (3)$$

следовательно $N \geq V/v$, где V — объем (3), v — объем (2). Используя формулу объема n -мерного эллипсоида, получим

$$N \geq \prod_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} \frac{B^2}{\varepsilon^2 (\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^{2\alpha}} = \left(\frac{B}{\varepsilon Q^\alpha}\right)^{2 \sum 1} \prod_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} \left(\frac{Q}{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s}\right)^{2\alpha}.$$

Первое из неравенств (1) получится, если взять $Q = (B/\varepsilon)^{1/\alpha}$ и использовать

$$\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} 1 \sim \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} \ln \left(\frac{Q}{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s}\right) \sim \frac{2^s}{(s-1)!} Q \ln^{s-1} Q. \quad (4)$$

Для получения второго из неравенств (1) надо построить для $W_s^\alpha(B)$ подходящую ε -сеть. Пусть N_0 — максимальное число непересекающихся шаров радиуса $\varepsilon/2\sqrt{2}$ с центром в эллипсоиде (3). Докажем, что центры последних при $Q = (B/\sqrt{2}/\varepsilon)^{1/\alpha}$ образуют ε -сеть для $W_s^\alpha(B)$. Действительно, пусть $f_0 \in W_s^\alpha(B)$, $f_0 = (\dots, C_{m_1 \dots m_s}^{(0)}, \dots)$. Так как f_0 удовлетворяет (3), то шар $\|f - f_0\|_{L_2} \leq \varepsilon$ должен пересекаться с одним из наших N_0 шаров; тогда расстояние между их центрами не превосходит $\varepsilon/2\sqrt{2}$, т. е. для какого-то k , $1 \leq k \leq N_0$,

$$\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} |C_{m_1 \dots m_s}^{(0)} - C_{m_1 \dots m_s}^{(k)}|^2 \leq \frac{\varepsilon^2}{2},$$

следовательно,

$$\begin{aligned} & \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} |C_{m_1 \dots m_s}^{(0)} - C_{m_1 \dots m_s}^{(k)}|^2 + \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s > Q} |C_{m_1 \dots m_s}^{(0)}|^2 \leq \\ & \leq \frac{\varepsilon^2}{2} + \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s > Q} \frac{1}{Q^{2\alpha}} |(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha C_{m_1 \dots m_s}^{(0)}|^2 \leq \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{B^2}{Q^{2\alpha}} = \varepsilon^2, \end{aligned}$$

т. е. точки с нулевыми координатами при $\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s > Q$ и с координатами $C_{m_1 \dots m_s}^{(k)}$ при $\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q$ образуют ε -сеть для $W_s^\alpha(B)$. Число элементов этой ε -сети равно N_0 . Если точка φ лежит в одном из наших N_0 шаров, то она представима в виде $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$, где $\varphi_1 \in (3)$, $\|\varphi_2\|_{L_2} \leq \varepsilon/2\sqrt{2}$. Тогда, если $\varphi_2 = (\dots, C_{m_1 \dots m_s}, \dots)$, то

$$\begin{aligned} \|\varphi\|_{W_s^\alpha} & \leq \|\varphi_1\|_{W_s^\alpha} + \|\varphi_2\|_{W_s^\alpha} \leq B + \left(\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} |(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha C_{m_1 \dots m_s}|^2\right)^{1/2} \leq \\ & \leq B + Q^\alpha \left(\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} |C_{m_1 \dots m_s}|^2\right)^{1/2} \leq B + Q^\alpha \cdot \frac{\varepsilon}{2\sqrt{2}} = \frac{3B}{2}. \end{aligned}$$

Следовательно, наши N_0 шаров все лежат внутри «эллипсоида» $\|\varphi\|_{W_s^\alpha} \leq 3B/2$,

поэтому $N_0 \leq V_1/v_1$, где V_1 — объем этого «эллипсоида», а v_1 — объем шара той же размерности радиуса $\varepsilon/2\sqrt{2}$, т. е.

$$N \leq \prod_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} \left(\frac{3B/2}{\frac{\varepsilon}{2\sqrt{2}} (\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha} \right)^2 = \left(\frac{3\sqrt{2}B}{\varepsilon Q^\alpha} \right)^{\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} 1} \prod_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} \left(\frac{Q}{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s} \right)^{2\alpha}.$$

Используя (4) и вспоминая, что $Q = (B\sqrt{2}/\varepsilon)^{1/\alpha}$, получим второе из неравенств (1). Теорема доказана. Для классов $E_s^{\alpha,k}(B)$ имеет место аналогичная теорема.

Теорема 2.

$$H_\varepsilon(E_s^{\alpha,k}(B)) \gtrsim \frac{2}{\ln 2} \left(\frac{2^s}{(s-1)!} \right)^{\frac{2\alpha}{2\alpha-1}} \left(\frac{1}{\alpha-1/2} \right)^{\frac{2k+2\alpha(s-1)}{2\alpha-1}-1} \left(\frac{B}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{\alpha-1/2}} \ln^{\frac{2k+2\alpha(s-1)}{2\alpha-1}} \left(\frac{B}{\varepsilon} \right),$$

$$H_\varepsilon(E_s^{\alpha,k}(B)) \lesssim \frac{2\mu}{\ln 2} \left(\frac{2^s}{(s-1)!} \right)^{\frac{2\alpha}{2\alpha-1}} \left(\frac{1}{\alpha-1/2} \right)^{\frac{2k+2\alpha(s-1)}{2\alpha-1}} \left(\frac{B}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{\alpha-1/2}} \ln^{\frac{2k+2\alpha(s-1)}{2\alpha-1}} \left(\frac{B}{\varepsilon} \right), \quad (5)$$

$$\text{где } \mu = \left(4,27 \left(1 + \sqrt[3]{\frac{4}{2\alpha-1}} \right)^3 \right)^{\frac{1}{2\alpha-1}}.$$

Доказательство. Доказательство первого из неравенств (5) проводится аналогично доказательству первого из неравенства (1) с той лишь разницей, что вместо эллипсоида (3) надо рассмотреть «параллелепипед»

$$|C_{m_1 \dots m_s}| \leq B \frac{\ln^k(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s) + 1}{(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha}, \quad \bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q, \quad (6)$$

отношение объема которого к объему шара (2) будет

$$\frac{V}{v} = \left(\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} 1 \right)! \prod_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} \left(\frac{B}{\varepsilon} \frac{\ln^k(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s) + 1}{(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha} \right)^2.$$

Используя (4), получим

$$N \gtrsim \exp \left\{ \frac{2^s}{(s-1)!} Q \ln^{s-1} Q \left(2\alpha - 1 + \ln \frac{B^2}{\varepsilon^2} \frac{\ln^{2k+s-1} Q}{Q^{2\alpha-1}} \frac{2^s}{(s-1)!} \right) \right\}.$$

Взяв $\frac{Q^{2\alpha-1}}{\ln^{2k+s-1} Q} = \frac{2^s}{(s-1)!} \frac{B^2}{\varepsilon^2}$, получим первое из неравенств (5).

Для получения второго из неравенств (5) докажем, что множество функций

$$f_{(k)}(x_1, \dots, x_s) = \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} \delta(k'_{m_1 \dots m_s} + ik''_{m_1 \dots m_s}) \exp[2\pi i(m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)],$$

где $k_{m_1 \dots m_s} = k'_{m_1 \dots m_s} + ik''_{m_1 \dots m_s}$ — целые комплексные числа в кругах

$$|k_{m_1 \dots m_s}| \leq \frac{B}{\delta} \frac{\ln^k(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s) + 1}{(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha} + \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad (7)$$

при подходящих δ и Q образует ε -сеть для $E_s^{\alpha,k}(B)$. Действительно, если $|C| \leq B$, то существуют целые k' и k'' такие, что $|k' + ik''| \leq B + \sqrt{2}/2$, $|C - (k' + ik'')| \leq \sqrt{2}/2$. Обозначим $k' + ik'' = [C]$. Пусть $f \in E_s^{\alpha,k}(B)$,

$$f(x_1, \dots, x_s) = \sum_{m_1 \dots m_s = -\infty}^{\infty} C_{m_1 \dots m_s} \exp[2\pi i(m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)],$$

$$\tilde{f}(x_1, \dots, x_s) = \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \leq Q} \delta \left[\frac{C_{m_1 \dots m_s}}{\delta} \right] \exp[2\pi i(m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)].$$

Тогда f есть одна из функций $f_{(k)}(x_1, \dots, x_s)$ и

$$\begin{aligned} \|f - \tilde{f}\|_{L_2}^2 &= \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s < Q} \left| C_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s} - \delta \left[\frac{C_{m_1 \dots m_s}}{\delta} \right] \right|^2 + \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s > Q} |C_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s}|^2 \leq \\ &\leq \frac{\delta^2}{2} \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \geq Q} 1 + B^2 \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s > Q} \left(\frac{\ln^k(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s) + 1}{(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha} \right)^2. \end{aligned}$$

Если $0 < \lambda < 1$ и

$$B^2 \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s > Q} \left(\frac{\ln^k(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s) + 1}{(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha} \right)^2 = \lambda \varepsilon^2, \quad \frac{\delta^2}{2} \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s < Q} 1 = (1 - \lambda) \varepsilon^2, \quad (8)$$

то $\|f - \tilde{f}\|_{L_2} \leq \varepsilon$, т. е. $f_{(k)}(x_1, \dots, x_s)$ действительно образуют ε -сеть для $E_s^{\alpha, k}(B)$. Число элементов в этой ε -сети

$$\begin{aligned} N &\leq \prod_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s < Q} \pi \left(\frac{B}{\delta} \frac{\ln^k(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s) + 1}{(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha} + \sqrt{2} \right)^2 \leq \\ &\leq \left(\pi \left(\sqrt{2} + \frac{B \ln^k Q}{\delta Q^\alpha} \right)^2 \right)^{\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s < Q} 1} \prod_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s < Q} \left(\frac{Q}{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s} \right)^{2\alpha} \left(\frac{\ln^k(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s) + 1}{\ln^k Q} \right)^2, \end{aligned}$$

ибо $k_{m_1 \dots m_s}$ независимо друг от друга пробегают все целые точки в кругах (7), а число целых точек в круге радиуса R не превосходит площади круга радиуса $R + \sqrt{2}/2$. Используя (9), (4) и

$$\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s > Q} \left(\frac{\ln^k(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s) + 1}{(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha} \right)^2 \sim \frac{2^s}{(s-1)!(2\alpha-1)} \frac{\ln^{2k+s-1} Q}{Q^{2\alpha-1}}, \quad (9)$$

можно получить второе из неравенств (5) при

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{[\lambda(2\alpha-1)]^{\frac{1}{2\alpha-1}}} \left(1 + \frac{1 + \ln \pi + 2 \ln(\sqrt{2} + \lambda(2\alpha-1)/2(1-\lambda))}{2\alpha-1} \right) < \\ &< \left[\pi e \left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\lambda(2\alpha-1)}} + \frac{1}{\sqrt{2(1-\lambda)}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2\alpha-1}}. \end{aligned}$$

Полагая $\lambda = \frac{1}{1 + \left(\frac{2\alpha-1}{4}\right)^{1/s}}$ и замечая, что $\frac{\pi e}{2} < 4,27$ получим искомое.

Теорема доказана.

В заключение автор выражает благодарность Н. М. Коробову и В. И. Арнольду за внимание к работе и ценные указания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Колмогоров, В. М. Тихомиров, Усп. матем. наук, 14, в. 2 (86), (1959). ² Н. М. Коробов, ДАН, 124, № 6, 1207 (1959). ³ Н. М. Коробов, Вестн. МГУ, № 4 (1959).

М. А. УЛАНОВСКИЙ

О СТАЦИОНАРНЫХ ГРУППАХ ДВИЖЕНИЙ ПРОСТРАНСТВ АФФИННОЙ СВЯЗНОСТИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 13 XI 1959)

Пусть A_n — пространство аффинной связности с базисным многообразием M_n ; S — группа его движений, оставляющих неподвижной некоторую точку $O \in M_n$; E_n — касательное векторное пространство в точке O .

Произвольную точку $x \in M_n$ соединим геодезической с точкой O и рассмотрим развертку ⁽¹⁾ этой геодезической в E_n — отрезок прямой Ox' . Сопоставив точке $x \in M_n$ точку $x' \in E_n$, мы определим взаимно-однозначное соответствие между некоторыми окрестностями базисного многообразия и касательного пространства E_n . Ради удобства изложения мы будем в дальнейшем отождествлять соответствующие точки x и x' ; строчные латинские буквы x, y, u, \dots будут обозначать одновременно векторы E_n и соответствующие точки M_n . Компоненты x^i этих векторов относительно произвольного базиса в E_n — хорошо известные нормальные координаты в M_n . Этим же условием определяется смысл терминов линейное подпространство, точка $y - x$ (точка M_n , соответствующая разности векторов $y - x$ в E_n) и т. п., употребляемых ниже применительно к базисному многообразию. Важно заметить, что в силу этого же условия можно рассматривать группу S как группу неособенных вещественных матриц n -го порядка.

Введем также следующие определения. Если S — линейная (матричная) группа, то через \bar{S} мы обозначим полугруппу — замыкание S в пространстве всех матриц данного порядка*. Пусть, далее, E_n — векторное пространство, в котором действует некоторая линейная группа S , а E_n^k — пространство, точкой которого служит совокупность k линейно независимых векторов из E_n (т. е. прямое произведение k экземпляров E_n , из которого удален конус, соответствующий совокупностям линейно зависимых векторов). Линейную группу S мы назовем k -транзитивной, если она транзитивна ⁽²⁾ как группа преобразований E_n^k (каждой связной компоненты E_n^k для случая $k = n$). Систему k векторов (или точку из E_n^k) мы назовем точным репером, если не существует нетривиального преобразования группы S , оставляющего эту систему неподвижной, и любая часть этой системы последнему условию не удовлетворяет. Если почти все совокупности k векторов из E_n (т. е. все точки из E_n^k за исключением, быть может, множества точек меры 0 — поверхностей в E_n^k) являются точными реперами, то мы будем говорить, что репер группы содержит k векторов.

Рассмотрим произвольные точки u, x из M_n (или векторы из E_n). Построим развертку геодезической ломаной Oux , состоящей из геодезических дуг Ou и ux . Эта развертка представляет собой ломаную, одно звено которой совпадает с Ou (в силу принятого выше отождествления точек M_n и E_n), а другое представляет собой некоторый отрезок uy . Это построение позволяет определить вектор-функцию двух векторных аргументов $f(u, x)$ при помощи формулы

$$f(u, x) = y - x. \quad (1)$$

* \bar{S} содержит, вообще говоря, и вырожденные матрицы.

Легко видеть, что $f(u, x)$ однозначно определена для любой пары u, x из некоторой окрестности точки O , не содержащей геодезических двугрульников. Далее, если A_n принадлежит классу C_{p+1} , то $f(u, x)$ по крайней мере p раз непрерывно дифференцируема по всем аргументам; мы будем считать, что $p \geq 2$.

Ниже используются следующие свойства $f(u, x)$:

1) Если $u = \lambda x$ (λ — скаляр), то $f(u, x) = 0$.

В самом деле, в этом случае дуги Ou и ux составляют одну гладкую геодезическую дугу, развертка которой совпадает с ней, откуда $f(u, x) = x - x = 0$. В частности, $f(u, 0) = f(0, x) = 0$.

2) Если $\alpha \in S$, то

$$f(\alpha u, \alpha x) = \alpha f(u, x). \quad (2)$$

Действительно, пусть γ — произвольная дуга с началом в точке O , $R(\gamma)$ — ее развертка; пусть преобразование α переводит дуги γ и $R(\gamma)$ соответственно, в $\alpha\gamma$ и $\alpha R(\gamma)$. Если $\alpha \in S$, то преобразование α (движение-сохраняет операцию развертки, т. е. $\alpha R(\gamma) = R(\alpha\gamma)$, где $R(\alpha\gamma)$ — развертка дуги $\alpha\gamma$. Если, в частности, γ — ломаная $O, u, x, R(\gamma) = O, u, (f(u, x) + x)$ (согласно (1)), то $\alpha\gamma$ совпадает с ломаной $O, \alpha u, \alpha x, R(\alpha\gamma)$ — с ломаной $O, \alpha u, (f(\alpha u, \alpha x) + \alpha x)$, наконец, $\alpha R(\gamma)$ — с ломаной $O, \alpha u, \alpha(f(u, x) + x)$, откуда и получаем (2).

3) Если H — линейное подпространство и $f(h_1, h_2) \in H$ для любых h_1 и h_2 из H , то H (как многообразие в M_n) — вполне геодезическая поверхность.

4) Если $f(u, x)$ линейна по x и A_n — связность без кручения, то A_n — локально аффинная связность.

Теорема 1. Пусть $\alpha \in \bar{S}$; U_k, V_{n-k} — дополнительные линейные подпространства такие, что $\alpha^p U_k = 0, \alpha^p E_n = V_{n-k}$ для некоторого целого p . Тогда U_k, V_{n-k} — вполне геодезические поверхности. Всякое линейное подпространство размерности $k+1$, содержащее U_k , также является вполне геодезической поверхностью.

Докажем одно из утверждений теоремы. Пусть $v_1 \in V_{n-k}, v_2 \in V_{n-k}$. Тогда $v_1 = \alpha^p x_1, v_2 = \alpha^p x_2$, где x_1, x_2 — некоторые векторы из E_n . Далее, $f(v_1, v_2) = f(\alpha^p x_1, \alpha^p x_2) = \alpha^p f(x_1, x_2) \in V_{n-k}$. Из свойства 3) теперь следует, что V_{n-k} — вполне геодезическая поверхность. Подобным образом доказываются и остальные утверждения теоремы.

В виде примера на применение этого же метода разберем подробно один частный случай. Именно, пусть S содержит группу всех линейных преобразований, оставляющих неподвижными $(n-1)$ некоторых векторов. Пусть V_{n-1} — линейное подпространство, натянутое на эти векторы. Для любого x , не принадлежащего V_{n-1} , можно найти матрицу $\alpha_x \in \bar{S}$ так, что $\alpha_x x = 0, \alpha_x E_n = V_{n-1}$. Если x, y — произвольные векторы из E_n ; α_x, α_y — соответствующие матрицы из \bar{S} , то $\alpha_x f(x, y) = f(\alpha_x x, \alpha_x y) = f(0, \alpha_x y) = 0$; точно так же $\alpha_y f(x, y) = 0$. Как легко видеть, отсюда следует, что $f(x, y) = 0$. Итак, если S содержит указанную подгруппу и A_n — связность без кручения, то A_n — локально аффинная связность.

Этим же методом доказываются и теоремы 2 и 3.

Теорема 2. Для любой последовательности $\{\alpha_k\} \in S$ ($k = 1, 2, \dots, \infty$) следующие линейные подпространства являются вполне геодезическими поверхностями: а) максимальное U , обладающее тем свойством, что $\alpha_k U \rightarrow 0$; б) максимальное V такое, что последовательность $\{\alpha_k x\}$ ограничена для любого $x \in V$.

Для доказательства достаточно рассмотреть последовательность $\{\alpha_k f(x_1, x_2)\}$ ($k = 1, 2, \dots, \infty$), где x_1 и x_2 — векторы из подпространства U (или V). В силу свойств 1), 2) вектор-функции $f(x_1, x_2)$ эта последовательность сходится к 0 (или ограничена), а потому $f(x_1, x_2)$ принадле-

жит подпространству U (соответственно V). Из свойства 3) теперь следует, что $U(V)$ — вполне геодезическая поверхность.

Применяя теорему 2 (с незначительными дополнениями) к последовательности степеней матрицы, мы получим теорему 3.

Теорема 3. *Для любого вещественного числа c ($0 < c < 1$) инвариантное подпространство, соответствующее всем собственным числам матрицы $\alpha \in S$, абсолютная величина которых не превышает c , есть вполне геодезическая поверхность.*

Разумеется, теорема справедлива и для собственных чисел, не меньших некоторого $c > 1$.

Теорема 4. *Если S дважды транзитивна и A_n — связность без кручения, то A_n — локально аффинная связность.*

Для доказательства мы представим $f(u, x)$ в виде

$$f(u, x) = l(u, x) + m(u, x),$$

где $l(u, x)$ линейна относительно x и

$$\frac{|m(u, x)|}{|x|} \rightarrow 0 \quad \text{при } x \rightarrow 0.$$

(Символом $|x|$ мы обозначаем норму вектора, определенную, например, так: $|x| = \left(\sum_i x^i{}^2\right)^{1/2}$, где x^i — компоненты x в каком-либо фиксированном

базисе. Нормой матрицы α мы назовем, как и обычно, $|\alpha| = \max \frac{|\alpha x|}{|x|}$.)

Если $\alpha \in S$, то $m(\alpha u, \alpha x) = \alpha m(u, x)$. С другой стороны, для любых u и x из M_n можно найти такую последовательность $\{\alpha_k\} \in S$, что $\alpha_k u \rightarrow 0$, $\alpha_k x \rightarrow 0$ и $|\alpha_k x| \cdot |\alpha_k^{-1}| < c$; тогда

$$|m(u, x)| \leq |\alpha_k x| \cdot |\alpha_k^{-1}| \cdot \frac{|m(\alpha_k u, \alpha_k x)|}{|\alpha_k x|} \rightarrow 0,$$

т. е. $f(u, x)$ линейна относительно x .

Отметим еще две простых теоремы.

Теорема 5. *Если репер группы S содержит n векторов, то A_n — субпроективная связность.*

Теорема 6. *Если репер группы S содержит более двух векторов, то каждое двумерное линейное многообразие («плоскость», проходящая через точку O) принадлежит некоторому собственному линейному подпространству H_k ($k < n$), являющемуся вполне геодезической поверхностью.*

Действительно, пусть U_2 — произвольная плоскость из E_n ; рассмотрим U_{2+k} — линейную оболочку U_2 и всех значений вектор-функции f от всевозможных пар векторов из U_2 , затем U_{2+k+l} — линейную оболочку U_{2+k} и значений f от пар векторов из U_{2+k} и т. д. Если этот процесс закончится некоторым собственным линейным подпространством, то оно и является вполне геодезическим многообразием (согласно 3)), содержащим U_2 . В противном случае, как легко видеть, любая пара векторов из U_2 является репером группы S .

Таким же образом доказывается и теорема 5.

Ворошиловский горно-металлургический институт

Поступило
27 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. К а р т а н, Геометрия римановых пространств, М., 1948. ² Н. Г. Ч е б о т а р е в, Теория групп Ли, М.—Л., 1940.

В. В. ФУФАЕВ

К ЗАДАЧЕ ДИРИХЛЕ ДЛЯ ОБЛАСТЕЙ С УГЛАМИ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 10 XI 1959)

Эта заметка посвящена изучению дифференциальных свойств гармонической на плоской области Ω функции $U(x, y)$ в зависимости от дифференциальных свойств граничной функции $f(s)$ в случае, когда граница Γ области Ω кусочно-гладкая. Дифференциальные свойства U и f определяются в терминах принадлежности этих функций соответственно к классам $W^{\bar{r}}H^{\alpha}(\Omega)$ и $H_p(\Gamma)$ ($1 \leq p \leq \infty$), определение которых дано в работах С. М. Никольского (1).

Если контур Γ достаточно гладкий, то имеет место следующее утверждение, доказанное в работах Н. П. Мозжеровой (2), С. М. Никольского (3) и Я. С. Бугрова (4), представляющее собою усиление (при $p = \infty$) и распространение на случай конечного p соответствующих результатов Лихтенштейна (5), Н. М. Гюнтера (6), Х. Л. Смолинского и др.

Если функция $f \in H_p^r(\Gamma)$, то для гармонической функции U , для которой $U|_{\Gamma} = f$, имеет место $U \in W_p^{\bar{r}}H^{\alpha}(\Omega)$, $\bar{r} + \alpha = r + \frac{1}{p}$. В случае кусочно-гладких контуров Γ это свойство далеко не всегда сохраняется.

В работе С. М. Никольского (3) даны необходимые и достаточные условия, которым должна удовлетворять граничная функция f , заданная на границе Γ квадрата Ω , чтобы соответствующая гармоническая на Ω функция принадлежала к $W_2^{\bar{r}}H^{\alpha}(\Omega)$. Уолш и Янг рассмотрели подобную задачу для квадрата при $p = \infty$ и $r = 0$ (7).

Эти исследования в данной заметке распространяются на случай произвольных областей с невырожденными углами, произвольных p и r . Обнаруживается, что углы π/j , $j = 1, 2, \dots$ (таким образом и прямой угол), являются в известном смысле исключительными.

Пусть область Ω имеет границу Γ , представляющую собой кусок гладкой кривой класса $H_{\infty}^{r+2+1/p}$, концы которого соединяются под углом ω , при этом некоторые конечные части Γ , прилегающие к вершине угла P_0 , являются прямолинейными отрезками. Будем считать, что значение дуги $s = 0$ соответствует вершине угла и длина равна l . Граничную функцию f будем задавать как функцию $f(s)$ от дуги s на отрезке $0 \leq s \leq l$.

Теорема 1. Пусть $r, r - 1/p$ — нецелые положительные числа и гармоническая функция $U \in W_p^{\bar{r}}H^{\alpha}(\Omega)$, $\bar{r} + \alpha = r$.

Тогда функция $f(s) = U|_{\Gamma}$ удовлетворяет следующим условиям:

- 1) $f(s) \in H_p^{r-1/p}([0, l])$;
- 2) в случае $\omega = \pi/j$, $j = 1, 2, \dots$,

$$f^{(kj)}(+0) = (-1)^k f^{(kj)}(-0)$$

для всех $k = 0, 1, 2, \dots$, для которых $kj < \bar{r}$, где $\bar{r} = r - 1/p = \bar{r} + \beta$, \bar{r} целое, $0 < \beta < 1$.

Если $\bar{\rho} = m j$ (m целое), то дополнительно выполняется неравенство

$$\left(\int_0^h |f^{(mj)}(u) - (-1)^m f^{(mj)}(-u)|^p du \right)^{1/p} \leq ch^\beta.$$

Замечание. Свойство 1) вытекает из общей теоремы вложения С. М. Никольского (^{1,3}); свойство 2) отражает гармоничность функции U в окрестности точки P_0 . Оказывается, что теорема 1 полностью обращается только в случае, когда $\omega = \pi/j$, $j = 1, 2, \dots$, как это видно из следующей теоремы.

Теорема 2. Пусть $\omega = \pi/j$, $j = 1, 2, \dots$; r и $r - 1/p$ — нецелые положительные числа; $r - 2/p > 0$. Пусть $f(s)$ удовлетворяет условиям:

$$1) f(s) \in H_p^{r-1/p}(M, [0, l]);$$

$$2) f^{(kj)}(+0) = (-1)^k f^{(kj)}(-0)$$

для всех $k = 0, 1, \dots$, для которых $kj < \bar{\rho}$, где $\rho = r - 1/p = \bar{\rho} + \beta$, $\bar{\rho}$ целое, $0 < \beta < 1$, а в случае $\bar{\rho} = m j$ (m целое) дополнительно выполняется неравенство

$$\left(\int_0^h |f^{mj}(u) - (-1)^m f^{mj}(-u)|^p du \right)^{1/p} \leq c |h|^\beta.$$

Тогда гармоническая на Ω функция $U(x, y)$ с граничной функцией $f(s)$ принадлежит классу $\bar{W}_p^r H^\alpha(M_1, \Omega)$, причем $\bar{r} + \alpha = r$,

$$M_1 \leq c_1 (M + c + \|f(s)\|_{L(p)}).$$

При $\omega = \pi/2$ теоремы 1 и 2 доказаны С. М. Никольским (³).

Теорема 3. Если ω не равняется одному из чисел π/j , $j = 1, 2, \dots$, то обратная теорема 2 имеет место лишь при $r - 2/p < \pi/\omega$. В случае $r - 2/p > \pi/\omega$ можно построить граничную функцию $f(s)$, имеющую сколько угодно производных при $0 \leq s \leq l$ и равную нулю на отрезках $0 \leq s \leq \delta$, $l - \delta \leq s \leq l$, обладающую тем свойством, что гармоническая функция U , для которой $U|_\Gamma = f$, не принадлежит классу $\bar{W}_p^r H^\alpha(\Omega)$, $\bar{r} + \alpha = r$.

Доказательства теорем проводились с помощью методов теории потенциалов двойного слоя, а также методов теории конформных отображений. В ходе доказательств нам понадобились следующие леммы.

Лемма 1. Пусть контур Γ , ограничивающий двумерную область Ω , везде гладкий, причем

$$\Gamma \in H_\infty^{r+2+1/p}(M_1), \quad r = r + \alpha.$$

Если $\mu(s)$ — плотность потенциала двойного слоя и $\mu(s) \in H_p^r(M, \Gamma)$, то соответствующее ей значение потенциала двойного слоя на контуре Γ $\bar{\mu}(s)$ принадлежит классу $H_p^{r+1}(\bar{M}, \Gamma)$, где

$$\bar{M} < c \{M + \|\mu\|_{L_p}(\Gamma)\}.$$

Лемма 2. Пусть контур Γ , ограничивающий двумерную область Ω , везде гладкий, причем

$$\Gamma \in H_\infty^{r+2+1/p}(M_1).$$

Если $\mu(s)$ — плотность потенциала двойного слоя и $\mu(s) \in H_p^r(M, \Gamma)$, то $U(x, y)$ — потенциал двойного слоя с плотностью $\mu(s)$ — принадлежит классу $W_p^{\bar{\rho}} H^\alpha(\bar{M}, \Omega)$, где $r + 1/p = \rho = \bar{\rho} + \alpha$,

$$\bar{M} \leq c \{M + \|\mu\|_{L_p}\}.$$

Леммы 1 и 2 в трехмерном случае были доказаны Н. П. Мозжеровой⁽²⁾, доказательство для двумерных областей аналогично.

Лемма 3. Пусть G — двумерная область, ограниченная кусочно-гладким контуром Γ с углами ω_l , $l = 0, 1, \dots, N$, в точках P_l , причем $0 < \omega_l < 2\pi$; пусть каждый гладкий кусок

$$\Gamma \in H_\infty^{r+2+1/p}([s_k, s_{k+1}]),$$

где s_0, s_1, \dots, s_N — значения дуги s , соответствующие угловым точкам Γ . Если

$$f(s) \in H_p^r(M, [s_k, s_{k+1}]), \quad k = 0, 1, \dots, N-1,$$

то для любой области $\Omega' \in \Omega$ такой, что

$$\rho(\Omega', P_k) > \varepsilon > 0, \quad k = 0, 1, \dots, N,$$

$$U \in W_p^{\bar{\rho}} H^\alpha(\bar{M}, \Omega'), \quad \rho = \bar{\rho} + \alpha = r + \frac{1}{p},$$

где

$$\bar{M} \leq c(\varepsilon) \{M + \|f\|_{L_p}\}.$$

Замечание. Теоремы 1, 2 и 3 соответствующим образом формулируются (и с помощью леммы 3 доказываются) в случае областей с конечным числом угловых точек.

Поступило
9 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. М. Никольский, Матем. сборн., 33 (75), № 2, 261 (1953). ² Н. П. Мозжерова, ДАН, 118, № 4, 636 (1958). ³ С. М. Никольский, Матем. сборн., 33 (85), 1 (1957). ⁴ Я. С. Бугров, ДАН, 115, № 4, 639 (1957). ⁵ Lichtenstein, Enzykl. d. Math. Wissensch., 2, 3, Leipzig, 1899—1916. ⁶ Н. М. Гюнтер, Теория потенциала и ее применение к основным задачам математической физики, М., 1953. J. L. Walsh, D. Young, J. Math. and Phys., 36, 2 (1957).

В. П. ХАВИН

О ПРОСТРАНСТВЕ ОГРАНИЧЕННЫХ РЕГУЛЯРНЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 17 XI 1959)

1. Пусть R — расширенная комплексная плоскость; F — замкнутое множество ее точек; $G = R \setminus F \neq \Lambda$; $A(G)$ — совокупность всех регулярных в G функций; $A(F)$ — совокупность всех функций, регулярных на F (два элемента $\varphi_1, \varphi_2 \in A(F)$ такие, что $\varphi_1(z) = \varphi_2(z)$ при всех z из некоторой окрестности F , отождествляются).

Будем рассматривать лишь такие регулярные функции, которые равны нулю при $z = \infty$, если эта точка принадлежит их множеству задания.

Открытое множество $g \supset F$, граница которого ∂g состоит из конечного числа замкнутых спрямляемых попарно непересекающихся кривых Жордана, будем называть канонической окрестностью F . Введем в $A(F)$ естественные алгебраические операции и топологию ^(1, 2). Тогда всякий элемент $\psi \in A(G)$ можно отождествить с некоторым аддитивным функционалом Φ_ψ , заданным в $A(F)$ формулой ⁽¹⁾:

$$\Phi_\psi(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\partial g_x} x(\zeta) \psi(\zeta) d\zeta. \quad (1)$$

Здесь ∂g_x — граница канонической окрестности g_x множества F , в замыкании которой регулярна функция x .

Многие классы функций, регулярных в G , могут быть вполне охарактеризованы как аддитивные функционалы, заданные в $A(F)$ и непрерывные в некоторой топологии, более слабой, чем топология $A(F)$ ⁽³⁾. В этой заметке мы укажем такую характеристику класса $B(G)$ всех функций, регулярных и ограниченных в G .

2. Пусть μ — комплексная мера, заданная на борелевских подмножествах G ; если существует множество $P, \bar{P} = P \subset G$, такое, что для любого борелевского $e \subset F \setminus P$ $\mu(e) = 0$, то мы будем говорить, что μ сосредоточена на P и что P есть носитель μ . Всякому элементу $\varphi \in A(F)$ поставим в соответствие совокупность $M(\varphi)$ всех таких мер μ с носителями в G , что $\varphi(z) = \int_G \frac{d\mu_\zeta}{\zeta - z}$ в некоторой окрестности F . Зададим теперь на $A(F)$ полунорму $||| \quad |||$, полагая

$$||| \varphi ||| = \inf_{\mu \in M(\varphi)} \left\{ \int_G |d\mu| \right\}. \quad (2)$$

Линейное множество $A(F)$, снабженное полунормой (2), обычным образом превращается в линейное топологическое пространство (вообще говоря, неотделимое), которое мы обозначим $\mathcal{L}(F)$. Пространство $\mathcal{L}(F)$ непременно не полно.

Теорема 1. Пусть $f \in B(G)$; тогда функционал Φ_f непрерывен в $\mathcal{L}(F)$, причем $\|\Phi_f\| = \sup_{z \in G} |f(z)|$. Если Φ — аддитивный непрерывный в $\mathcal{L}(F)$ функционал, то существует $f \in B(G)$ такая, что $\Phi = \Phi_f$. Такая функция f — единственная.

Пусть в $B(G)$ введена норма $\|f\|_{B(G)} = \max_{z \in G} |f(z)|$. Нормированное пространство $B(G)$ оказывается, таким образом, сопряженным к $\mathcal{L}(F)$.

Следствие 1. Пусть $S_1(G)$ — единичный шар в $B(G)$, $\varphi \in A(F)$. Тогда $\sup_{f \in S_1(G)} \frac{1}{2\pi} \left| \int_{\partial G_\varphi} \varphi(\zeta) f(\zeta) d\zeta \right| = \inf_{\mu \in M(\varphi)} \int_G |d\mu|$. Здесь G_φ — каноническая окрестность F , в замыкании которой регулярна φ . Супремум слева всегда достигается.

Это следствие примыкает к известным «соотношениям двойственности» С. Я. Хавинсона ⁽⁴⁾.

Следствие 2. Пусть G — область, $\infty \in G$. Для того чтобы в $B(G)$ содержалась функция f , отличная от тождественного нуля, необходимо и достаточно, чтобы при некотором $z_0 \in G$ $\|\phi_{z_0}\| > 0$ ($\phi_{z_0}(z) = \frac{1}{z - z_0}$).

Замечание. Пусть $\mathcal{L}_1(F)$ — совокупность всех мер с носителями, лежащими в G . Для $\mu \in \mathcal{L}_1(F)$ положим $\|\mu\|^1 = \int_G |d\mu|$. Пусть $\mathcal{K}(F)$ —

подмножество $\mathcal{L}_1(F)$, состоящее из всех мер μ таких, что $\int_G \frac{d\mu_\zeta}{\zeta - z} \equiv 0$

в некоторой окрестности F . Тогда фактор-пространство $\mathcal{L}_1(F)/\mathcal{K}(F)$ изоморфно $\mathcal{L}(F)$. В некоторых простых случаях можно построить полное пространство, сопряженное к которому изоморфно $B(G)$. Так, например, если G есть единичная окружность, то таким пространством будет L/H_1 . Здесь L — пространство всех функций, заданных на единичной окрестности и суммируемых (с обычной нормой). Определение множества H_1 см. в ⁽⁵⁾. Отсюда нетрудно вывести такой факт.

Пусть $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ — последовательность комплексных чисел, $|a_1| \leq |a_2| \leq \dots \leq |a_n| \leq \dots < 1$. Следующие утверждения эквивалентны:

1) $\sum_1 (1 - |a_n|) = \infty$; 2) каковы бы ни были $\varphi \in L$ и $\varepsilon > 0$, найдется дробь

$\sum \frac{\lambda_k}{z - a_k}$ и $\phi \in H_1$ так, что $\int_0^{2\pi} \left| \varphi(e^{i\theta}) - \phi(e^{i\theta}) - \sum \frac{\lambda_k}{e^{i\theta} - a_k} \right| d\theta < \varepsilon$. Здесь

$\lambda_1, \lambda_2, \dots$ — последовательность комплексных чисел, из которых лишь конечное число отлично от нуля.

3. Пусть G — область, $\infty \in G$. Число $\Omega(F) = \sup_{f \in S_1(G)} \left| \int_{\partial G} f(\zeta) d\zeta \right|$ называется аналитической емкостью F . Важность этого понятия в теории приближений была обнаружена А. Г. Витушкиным (см., например, ⁽⁶⁾).

Теорема 2. $\Omega(F) = \inf_{\mu \in M(1)} \int_G |d\mu|$. Здесь $1(z) \equiv 1$.

Будем говорить, что F имеет конечный обхват если существует число $l(F)$ такое, что в любой окрестности F содержится каноническая окрестность, длина границы которой не превосходит $l(F)$.

Если F имеет конечный обхват, то любая $f \in B(G)$ имеет вид $f(z) = \int_F \frac{dv_t}{t - z}$ ($z \in G$), где ν — мера, заданная на борелевских подмножествах F .

Доказательство легко следует из теорем нашей работы ⁽⁷⁾.

Из этого замечания следует, что аналитическая емкость есть точная верхняя граница «масс» $\left| \int_F dv \right|$, которые можно разместить на F так, что «потенциал» $\int_F \frac{dv}{t-z}$ в любой точке $z \in G$ не больше единицы по модулю.

Теорема 2 показывает, что, с другой стороны, $\Omega(F)$ есть точная нижняя граница «масс», которые можно разместить вне F так, чтобы создаваемый ими в окрестности F «потенциал» равнялся единице. В частности, $\Omega(F) = 0$ в том и только в том случае, когда сколь угодно малая «масса», расположенная вне F , способна создать на F равномерно большой «потенциал».

Теорема 3. Если $\Omega(F) = 0$, то, каковы бы ни были $\varphi \in A(F)$ и $\varepsilon > 0$, найдется мера $\mu \in \mathcal{L}_1(F)$ такая, что $\varphi(z) = \int_G \frac{d\mu}{z-z}$ для всех z из некоторой окрестности F , $\int_G |d\mu| < \varepsilon$.

Теорема 4. 1) Если $\Omega(F) = 0$, то, каковы бы ни были непрерывная на F функция λ и число $\varepsilon > 0$, найдется дробь $R(z) = \sum_{k=1}^n \frac{\lambda_k}{z-a_k}$

($a_1, a_2, \dots, a_n \in G$) такая, что $\max_{z \in F} |R(z) - \lambda(z)| < \varepsilon$, $\sum_{k=1}^n |\lambda_k| < \varepsilon$

2) Если F имеет конечный обхват и если по любому $\varepsilon > 0$ можно найти дробь $R(z) = \sum_{k=1}^n \frac{\lambda_k}{z-a_k}$ ($a_1, a_2, \dots, a_n \in G$) так, что $\max_{z \in F} |1 - R(z)| < \varepsilon$,

$\sum_{k=1}^n |\lambda_k| < \varepsilon$, то $\Omega(F) = 0$ *.

4. Теорема 5. Пусть F содержит невырожденный континуум или, являясь дисконтинуумом, имеет конечный обхват и положительную аналитическую емкость. Тогда для любого $\varphi \in A(F)$, $\varphi \neq 0$, можно найти такой элемент $f \in B(G)$, что $\Phi_f(\varphi) \neq 0$.

Следствие 1. Пусть F имеет конечный обхват. Тогда справедлива следующая альтернатива: либо $B(G)$ не содержит элементов, отличных от нуля, либо $B(G)$ плотно в $A(G)$ (в смысле равномерной сходимости на компактах, лежащих в G).

Следствие 2. В условиях следствия 1 либо (2) есть норма на $A(F)$, либо $\|\varphi\| = 0$ при любом $\varphi \in A(F)$.

Следствие 3. В условиях следствия 1 либо $\mathcal{K}(F)$ плотно в $\mathcal{L}_1(F)$, либо $\mathcal{K}(F)$ замкнуто в $\mathcal{L}_1(F)$.

Доказательство теоремы 3 основано на результатах пп. 2 и 3 и на следующей очевидной лемме. Пусть F — ограниченный дисконтинуум; λ — функция, регулярная на F ; $\lambda \neq 0$ и обращается в нуль на F лишь в точках a_1, a_2, \dots, a_s ; кратность нуля a_j пусть равна k_j ($j = 1, 2, \dots, s$). Если ξ — регулярная на F функция, имеющая в точке a_j нуль кратности, не меньшей R_j ($j = 1, 2, \dots, s$), то по любому $\varepsilon > 0$ можно найти такие замкнутые множества F_1, F_2, \dots, F_N и числа c_1, c_2, \dots, c_N , что

$\bigcup_{k=1}^N F_k = F$, $F_{k'} \cap F_{k''} = \Lambda$ ($k' \neq k''$), $\max_{z \in F} \left| \sum_{k=1}^N c_k [\lambda]^{k_k}(z) - \xi(z) \right| < \varepsilon$. Здесь

$$[\lambda]^{k_k}(z) = \begin{cases} 0, & z \in F \setminus F_k, \\ \lambda(z), & z \in F_k. \end{cases}$$

* С. Я. Хавинсон любезно сообщил мне, что все факты, изложенные в п. 3, были найдены им из несколько других соображений ранее.

В заключение приношу искреннюю благодарность С. Я. Хавинсону, советами которого я руководствовался при написании этой заметки.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
16 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. K ö t h e, J. reine u. angew. Math., 191, 30 (1953). ² Ж. Себастьян-и-Сильва, Математика, 1, 60 (1957). ³ В. П. Хавин, Приложения функционального анализа к некоторым задачам теории аналитических функций, Диссертация, ЛГУ, 1958. С. Я. Хавинсон, Матем. сборн., 36 (78), 3, 445 (1955). ⁵ И. И. Привалов, Граничные свойства аналитических функций, М.—Л., 1950. ⁶ А. Г. Витушкин, ДАН, 123, № 5, 778 (1958); 123, № 6, 959 (1958); 128, № 1 (1959). ⁷ В. П. Хавин, Вестн. ЛГУ, 1, № 1, 66 (1958).

С. Я. ХАВИНСОН

ОБ АППРОКСИМАЦИИ НА МНОЖЕСТВАХ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЕМКОСТИ НУЛЬ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 17 XI 1959)

Пусть G — произвольная область с границей Γ , причем $\infty \in G$. Мы будем пользоваться определениями и обозначениями наших заметок ^(1,2).

§ 1. Из двойственных выражений для аналитической емкости при помощи результатов работ ^(1,2) вытекают следующие теоремы, касающиеся аппроксимации функций, заданных в окрестности множества Γ .

Теорема 1. Если Γ имеет нулевую аналитическую емкость ($\Omega(\Gamma) = 0$), то при всяком $q \geq 1$ имеем: для произвольного $\varepsilon > 0$ найдется такая окрестность d множества Γ : $d \supset \Gamma$, что для всякой конечносвязной области $D \subset G$, граница которой Γ_D спрямляема и попадает в d , выполняется неравенство

$$\inf_{\substack{\varphi \in E_q(D) \\ \varphi(\infty)=0, \varphi'(\infty)=0}} \int_{\Gamma_D} |1 + \varphi(\zeta)|^q ds < \varepsilon. \quad (1)$$

Обратно, если при некотором $q = q_0 \geq 1$ имеет место при любом $\varepsilon > 0$ неравенство (1), то $\Omega(\Gamma) = 0$.

Замечание. Утверждение теоремы при $q = 1$ и $q = 2$ по сути дела имеется у Гарабедяна ⁽³⁾, а при $q = 1$ еще и у Альфорса ⁽⁴⁾.

Следствие. Если аппроксимационное свойство, описанное в теореме, имеет место при некотором $q = q_0 \geq 1$, то оно выполняется и при всех $q \geq 1$.

Утверждение теоремы 1 можно сейчас же дополнить такими результатами.

Теорема 2. Пусть $\Omega(\Gamma) = 0$ и функция $F(z)$ аналитична на Γ . Пусть $q = 1$ или $q = 2$.

Тогда для любой последовательности конечносвязных областей $\{G_n\}$, исчерпывающих G , со спрямляемыми границами Γ_n имеем

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \inf_{\substack{\varphi \in E_q(G_n) \\ \varphi(\infty)=0}} \int_{\Gamma_n} |F(\zeta) + \varphi(\zeta)|^q ds = 0. \quad (2)$$

Теорема 3. Пусть $\Omega(\Gamma) = 0$ и $l(\Gamma) < +\infty$ ($l(\Gamma)$ — длина по Пенлеве множества Γ), а функция $F(z)$ непрерывна в некоторой окрестности Γ . При любом $q \geq 1$ выполняется равенство (2). Здесь $\{G_n\}$ такая же, как и в теореме 2, и, кроме того, $\lim_{n \rightarrow \infty} \text{дл. } \Gamma_n < +\infty$.

Наметим доказательство теоремы 2. В силу соотношений двойственности ⁽⁵⁾ имеем:

$$\inf_{\substack{\varphi \in E_q(G_n) \\ \varphi(\infty)=0}} \left\{ \int_{\Gamma_n} |F(\zeta) + \varphi(\zeta)|^q ds \right\}^{1/q} = \sup_{\substack{f \in E_p^1(G_n) \\ f(\infty)=0}} \left| \int_{\Gamma_n} f(\zeta) F(\zeta) d\zeta \right|, \quad (3)$$

$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$; в случае $q = 1$ $E_\infty^1(G_n) = B^1(G_n)$. Пусть $q = 2$ и (2) не выполняется. Выбирая из последовательности экстремальных для равенства (3) функций $\{f_n^*(z)\}$ равномерно сходящуюся в G к функции $f^*(z) \in E_2^1(\{G_n\})$ подпоследовательность, будем иметь, что $\int_\gamma f^*(\zeta) F(\zeta) d\zeta \neq 0$ (γ — любой контур, охватывающий Γ , на котором $F(z)$ еще аналитична) и, значит, $f^*(z) \neq 0$. Это означает нетривиальность класса $E_2^1(\{G_n\})$, противоречащую в силу результатов из (1) условию $\Omega(\Gamma) = 0$. Случай $q = 1$ еще проще.

При произвольном $q \geq 1$ это рассуждение не проходит в том месте, где мы ссылаемся на нетривиальность класса $E_p(\{G_n\})$, ибо в заметке (1) нам удалось установить тривиальность $E_p(\{G_n\})$, $p \geq 1$, при условии $\Omega(\Gamma) = 0$ лишь при дополнительном условии $l(\Gamma) < +\infty$. Однако в этом последнем случае вместо теоремы 2 имеет место более сильное утверждение теоремы 3. Для доказательства последней надо аппроксимировать на Γ функцию $F(z)$ аналитической функцией $\Phi(z)$ (это возможно, так как Γ всюду разрывно и, значит, применима теорема М. А. Лаврентьева (6)), а затем рассуждать как выше.

Все приведенные сейчас теоремы можно формулировать несколько иначе, например:

Теорема 1'. Для того чтобы $\Omega(\Gamma) = 0$, необходимо, чтобы при всяком $q \geq 1$ и, достаточно, чтобы при некотором $q = q_0 \geq 1$ имело место следующее свойство: для любого $\varepsilon > 0$ можно найти окрестность $d \subset \Gamma$ так, чтобы для всякой области $D \subset G$ с границей $\Gamma_D \subset d$ существовала рациональная дробь $R_D(z)$ с полюсами на Γ , $R_D(\infty) = 0$, $R_D'(\infty) = 0$, для которой

$$\int_{\Gamma_D} |1 + R_D(\zeta)|^q ds < \varepsilon.$$

§ 2. Исследование экстремальных проблем с дополнительными условиями привело нас к новому подходу к понятию аналитической емкости, который мы сейчас и изложим.

Лемма. Пусть Γ — некоторый компакт; $\varphi_1(\zeta), \dots, \varphi_n(\zeta), \Phi(\zeta)$ — непрерывные функции на Γ (комплекснозначные); B_K — совокупность комплексных мер $\mu(e)$ заданных на борелевских подмножествах Γ и удовлетворяющих условиям

$$\int_\Gamma |d\mu| \leq K; \quad \left| \int_\Gamma \varphi_\nu(\zeta) d\mu \right| \leq \varepsilon_\nu, \quad \nu = 1, \dots, n; \quad (4)$$

$K, \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$ — заданные неотрицательные числа.

Тогда

$$\max_{\mu \in B_K} \left| \int_\Gamma \Phi(\zeta) d\mu \right| = \min_{\lambda_1, \dots, \lambda_n} \left[K \max_{\zeta \in \Gamma} \left| \Phi(\zeta) + \sum_{\nu=1}^n \lambda_\nu \varphi_\nu(\zeta) \right| + \sum_{\nu=1}^n \varepsilon_\nu |\lambda_\nu| \right]. \quad (5)$$

Доказательство этой леммы получено при помощи так называемых лемм двойственности функционального анализа.

Теорема 4. Пусть функция $F(z) \in E_1(\{G_n\})$ ($\{G_n\}$ — как в теоремах 2 и 3); $\Phi(z)$ аналитична на Γ .

Тогда при всех достаточно больших $K > 0$ имеет место равенство

$$\begin{aligned} & \sup_{\substack{f \in B^1(G) \\ f(\infty) = 0}} \left| \int_\Gamma f(\zeta) F(\zeta) \Phi(\zeta) d\zeta \right| = \\ & = \inf_{\substack{\{a_\nu\} \subset G \\ \{\lambda_\nu\}}} \left[K \max_{\zeta \in \Gamma} \left| \Phi(\zeta) + \sum_{\nu=1}^n \frac{\lambda_\nu}{\zeta - a_\nu} \right| + \sum_{\nu=1}^n |\lambda_\nu F(a_\nu)| \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Взяв, в частности, в формуле (6) $\Phi(z) \equiv 1$, получаем: при любой $F(z) \in E_1(\{G_n\})$, $F(\infty) = 1$, и достаточно большом $K > 0$

$$\Omega(\Gamma) = \frac{1}{2\pi} \inf_{\{a_v\} \subset G} \left[K \max_{\zeta \in \Gamma} \left| 1 + \sum_{v=1}^n \frac{\lambda_v}{\zeta - a_v} \right| + \sum_{v=1}^n |\lambda_v F(a_v)| \right]. \quad (7)$$

Если $l(\Gamma) < +\infty$, то в предыдущих формулах (6) и (7) можно взять $F(z) \equiv 1$.

Доказательство мы не излагаем здесь полностью; укажем лишь, что оно базируется на предыдущей лемме и возможности для любой $f(z) \in B^1(G)$, $f(\infty) = 0$, представления:

$$f(z) F(z) = \int_{\Gamma} \frac{d\mu}{\zeta - z}, \quad (8)$$

где $\mu(e)$ — некоторая мера, заданная на Γ , причем $\int_{\Gamma} |d\mu| \leq K$ и K зависит лишь от $F(z)$. Представление (8) доказывается при помощи теоремы Радона о последовательностях мер. Из теоремы 4 можно получить:

Теорема 5. Для того чтобы $\Omega(\Gamma) = 0$, необходимо и в случае $l(\Gamma) < +\infty$ достаточно, чтобы для любого $\varepsilon > 0$ нашлись такие точки $a_1, \dots, a_n \in G$ и числа $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, что

$$\max_{\zeta \in \Gamma} \left| 1 + \sum_{v=1}^n \frac{\lambda_v}{\zeta - a_v} \right| < \varepsilon, \quad \sum_{v=1}^n |\lambda_v| < \varepsilon. \quad (9)$$

Доказательство. Если $\Omega(\Gamma) = 0$, то $L(z) \equiv 1$ ⁽²⁾. Но всегда $L(z) \in E_1(\{G_n\})$, и из (7) с $F(z) \equiv L(z) \equiv 1$ следует (9). Если выполнено (9) и $l(\Gamma) < +\infty$, то из (7) с $F(z) \equiv 1$ следует $\Omega(\Gamma) = 0$.

С использованием теоремы М. А. Лаврентьева ⁽⁶⁾ и формулы (6) получается

Теорема 6. Если $\Omega(\Gamma) = 0$ и $\Psi(z)$ непрерывна на Γ , то для любого $\varepsilon > 0$ найдутся точки $a_1, \dots, a_n \in G$ и числа $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, для которых

$$\max_{\zeta \in \Gamma} \left| \Psi(\zeta) + \sum_{v=1}^n \frac{\lambda_v}{\zeta - a_v} \right| < \varepsilon, \quad \sum_{v=1}^n |\lambda_v| < \varepsilon.$$

Замечание. Результаты, отличающиеся от приведенных в § 2 лишь формой изложения, были найдены (из несколько других соображений) независимо от меня и почти одновременно со мной также В. П. Хавиным. Об этом мне стало известно из любезных сообщений В. П. Хавина.

Московский инженерно-строительный институт
им. В. В. Куйбышева

Поступило
11 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Я. Хавинсон, ДАН, 128, № 5 (1959). ² С. Я. Хавинсон, ДАН, 128, № 6 (1959). ³ Р. Р. Garabedian, Trans. Am. Math. Soc., 67, № 1, 1 (1949). ⁴ L. V. Ahlfors, Comm. Math. Helv., 24 (1950). ⁵ С. Я. Хавинсон, Матем. сборн., 36 (78), № 3, 445 (1955). ⁶ М. А. Лаврентьев, Тр. Физ.-матем. инст. им. В. А. Стеклова, 5, 159 (1934).

Г. М. БАМ-ЗЕЛИКОВИЧ

ДВИЖЕНИЕ ОСЕСИММЕТРИЧНОЙ СТРУИ ГАЗА С МАЛОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ В ОСЕСИММЕТРИЧНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 12 XI 1959)

Рассмотрим осесимметричное движение сжимаемого, совершенного, проводящего газа в осесимметричном магнитном поле. Вязкостью и теплопроводностью газа будем пренебрегать, а коэффициент проводимости газа считать постоянной величиной. Предположим также, что газ в среднем нейтрален и электрическое поле отсутствует. Введем цилиндрические координаты (\tilde{z}, \tilde{r}) , направив ось \tilde{z} по оси симметрии и обозначив через \tilde{r} расстояние от оси симметрии.

При сделанных предположениях уравнения гидродинамики могут быть записаны в следующем безразмерном виде:
уравнение неразрывности

$$\frac{\partial}{\partial r} (\rho r v_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho r v_z) = 0; \quad (1)$$

уравнение движения

$$\rho v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \rho v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial p}{\partial r} = \delta H_z (v_z H_r - v_r H_z), \quad (2)$$

$$\rho v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \rho v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial p}{\partial z} = -\delta H_r (v_z H_r - v_r H_z); \quad (3)$$

уравнение притока тепла

$$\frac{1}{\kappa - 1} \left(v_r \frac{\partial p}{\partial r} + v_z \frac{\partial p}{\partial z} \right) - \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{p}{\rho} \left(v_r \frac{\partial \rho}{\partial r} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) = \delta (v_z H_r - v_r H_z)^2.$$

Здесь r и z — безразмерные координаты, отнесенные к характерному линейному размеру a ; ρ — безразмерная плотность, отнесенная к характерной плотности ρ_{00} ; v_r и v_z — проекции скорости на оси r и z , отнесенные к V_{00} ; p — давление, деленное на характерный скоростной напор $\rho_{00} V_{00}^2$; H_z и H_r — проекции вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} на оси z и r , отнесенные к характерной напряженности магнитного поля H_{00} ; κ — отношение теплоемкостей и δ — безразмерный параметр, равный $\delta = \sigma H_{00}^2 a / c^2 \rho_{00} V_{00}$, где σ — коэффициент проводимости и c — скорость света в пустоте.

В случае установившегося движения невязкого, нетеплопроводного газа при отсутствии объемного заряда и электрического поля уравнения движения и притока тепла имеют один первый интеграл — интеграл энергии, который в рассматриваемом случае запишется так:

$$\frac{v_r^2 + v_z^2}{2} + \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{p}{\rho} = \text{const}, \quad (4)$$

где константа может быть различной для разных линий тока. Этим соотношением можно пользоваться вместо уравнения притока тепла.

К системе уравнений гидродинамики следует присоединить уравнения магнитного поля (см., например, ⁽¹⁾), которые при сделанных выше предположениях принимают форму

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = 4\pi\delta \frac{\rho_{00} V_{00}^2}{H_{00}} [\mathbf{vH}], \quad \operatorname{div} \mathbf{H} = 0. \quad (5)$$

где \mathbf{v} и \mathbf{H} — векторы скорости и напряженности магнитного поля, отнесенные соответственно к V_{00} и H_{00} .

Если проводимость газа мала и магнитное поле не очень сильное, то δ мало по сравнению с единицей. Так, например, для ртути при характерном линейном размере $a = 10$ см и $V_{00} \sim 10$ м/сек: при $H_{00} \sim 500$ гаусс $\delta \sim 2 \cdot 10^{-3}$; при $H_{00} \sim 5000$ гаусс $\delta \sim 0,2$. Предположим также, что параметр $\rho_{00} V_{00}^2 / H_{00}^2$ порядка единицы или меньше (т. е. предположим, что скорости газа не очень велики). В этом случае можно разложить все искомые величины в ряды по степеням малого параметра δ :

$$\begin{aligned} v_r &= v_{r0} + v_{r1}\delta + \dots, & v_z &= v_{z0} + v_{z1}\delta + \dots, & p &= p_0 + p_1\delta + \dots, \\ \rho &= \rho_0 + \rho_1\delta + \dots, & H_z &= H_{z0} + H_{z1}\delta + \dots, & H_r &= H_{r0} + H_{r1}\delta + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Когда проводимость σ газа или жидкости равна нулю, то $\delta = 0$. В этом случае нет взаимодействия между движущимся газом и магнитным полем. Следовательно, v_{r0} , v_{z0} , ρ_0 , p_0 — значения параметров газа без учета влияния магнитного поля, а H_{r0} и H_{z0} — значения компонент заданного внешнего магнитного поля без учета добавочных магнитных полей, возникающих вследствие взаимодействия движущегося газа и магнитного поля.

Величины v_{r1} , v_{z1} и т. д. позволяют в первом приближении учесть влияние магнитного поля на движение газа. Подставляя выражения (6) в уравнения (1) — (4) и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях δ , получим для членов нулевого порядка обычные уравнения гидродинамики, для членов первого порядка получим систему линейных неоднородных уравнений, причем коэффициенты в них будут функции величин нулевого порядка. Существенно, что в выражение магнитных сил в уравнениях для величин первого порядка войдут только H_{z0} и H_{r0} . Таким образом, величины первого порядка можно находить, считая магнитное поле заданным, не зависящим от движения газа.

Рассмотрим подробнее тот частный случай, когда в отсутствие магнитного поля движение газа представляет собой течение цилиндрической струи радиуса r_0 в пространстве с постоянным давлением p_{00} , причем скорость струи постоянна и равна V_{00} , а плотность ρ_{00} .

В этом случае $v_{z0} = 1$, $v_{r0} = 0$, $p_0 = \text{const}$, $\rho_0 = 1$, и уравнения для величин первого приближения принимают вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_{r1}}{\partial r} + \frac{v_{r1}}{r} + \frac{\partial v_{z1}}{\partial z} + \frac{\partial p_1}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial v_{r1}}{\partial z} + \frac{\partial p_1}{\partial r} &= H_{r0} H_{z0}, \\ \frac{\partial v_{z1}}{\partial z} + \frac{\partial p_1}{\partial z} &= -H_{r0}^2, \\ v_{z1} + \frac{x}{x-1} (p_1 - p_0 \rho_1) &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Искомые величины должны удовлетворять, очевидно, следующим граничным условиям.

Так как при $z = -\infty$ параметры потока постоянны и равны параметрам невозмущенного потока, то

$$\text{при } z = -\infty \quad v_{z1} = 0, \quad v_{r1} = 0, \quad p_1 = 0, \quad \rho_1 = 0. \quad (8)$$

На границе струи при $r = r_{\text{ГР}}$ давление постоянно и, следовательно, $p_1 = 0$. Так как $r_{\text{ГР}}$ само может быть представлено в виде

$$r_{\text{ГР}} = r_0 + \delta r_{\text{ГР1}} + \dots,$$

с точностью до членов порядка δ^2 выполнения условия $p_1 = 0$ можно требовать не при $r = r_{\text{ГР}}$, а при $r = r_0$, т. е.

$$\text{при } r = r_0 \quad p_1 = 0. \quad (9)$$

Интегрируя третье уравнение системы (7) с использованием граничного условия (8), можно выразить из него и из интеграла энергии ρ_1 и p_1 через v_{z1} :

$$p_1 = -v_{z1} - \int_{-\infty}^z H_{r0}^2 dz, \quad \rho_1 = -M_{00}^2 v_{z1} - \kappa M_{00}^2 \int_{-\infty}^z H_{r0}^2 dz, \quad (10)$$

где $M_{00} = \rho_{00} V_{00}^2 / \kappa \rho_{00}$ — квадрат числа М невозмущенного потока.

Исключая из первых двух уравнений (7) p_1 и ρ_1 , получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_{r1}}{\partial r} + \frac{v_{r1}}{r} + (1 - M_{00}^2) \frac{\partial v_{z1}}{\partial z} &= \kappa M_{00}^2 H_{r0}^2, \\ \frac{\partial v_{r1}}{\partial z} - \frac{\partial v_{z1}}{\partial r} &= H_{r0} H_{z0} + \int_{-\infty}^z \frac{\partial H_{r0}^2}{\partial r_i} dz. \end{aligned} \quad (11)$$

Легко видеть, что решение задачи может быть сведено к интегрированию следующего линейного дифференциального уравнения второго порядка:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v_{r1}}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \frac{v_{r1}}{r} + (1 - M_{00}^2) \frac{\partial^2 v_{r1}}{\partial z^2} &= \\ = (1 - M_{00}^2) \left[\frac{\partial}{\partial z} (H_{r0} H_{z0}) + \frac{\partial}{\partial r} H_{r0}^2 \right] + \kappa M_{00}^2 \frac{\partial}{\partial r} H_{r0}^2. \end{aligned} \quad (12)$$

Граничными условиями для функции v_{r1} будут:

$$\begin{aligned} \text{при } z = -\infty \quad v_{r1} &= 0; \\ \text{при } r = r_0 \quad \frac{\partial v_{r1}}{\partial r} + \frac{v_{r1}}{r} &= [1 + (\kappa - 1) M_{00}^2] H_{r0}^2 \end{aligned}$$

последнее условие получается из условия $p_1 = 0$ при $r = r_0$ и уравнений (10) и (11)).

Это уравнение легко интегрируется в случае $M_{00} = 1$. Его решением, удовлетворяющим граничным условиям, будет

$$v_{r1} = \frac{\kappa}{r} \int_0^r r H_{r0}^2 dr.$$

Из уравнений (11) и граничных условий получаем

$$v_{z1} = -\kappa \int_r^{r_0} \frac{\partial r}{r} \int_0^r r \frac{\partial H_{r0}^2}{\partial r} dr + \int_r^{r_0} H_{r0} H_{z0} dr - \int_{-\infty}^z H_{r0}^2 dr.$$

Найдя v_{z1} по формулам (10), определим ρ_1 и p_1 .

В общем случае отыскание точного решения уравнения (12) затруднительно, поэтому рассмотрим подробнее случай тонкой струи, когда радиус струи мал по сравнению с характерным линейным размером a , т. е. r_0 мало по сравнению с единицей. Разложим v_{r1} и v_{z1} в ряды по степеням r :

$$v_{r1} = \sum_{i=0}^{\infty} v_{r1i}(z) r^i, \quad v_{z1} = \sum_{i=0}^{\infty} v_{z1i}(z) r^i.$$

Предположим, что магнитное поле не имеет особенностей на оси симметрии. Так как H_{r0} и H_{z0} удовлетворяют уравнениям $\text{rot } \mathbf{H}_0 = 0$ и $\text{div } \mathbf{H}_0 = 0$, то можно показать, что они могут быть представлены в виде

$$H_{r0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\varphi^{(2n+1)}}{2^{2n+1} n! (n+1)!} r^{2n+1}, \quad H_{z0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\varphi^{(2n)}}{2^{2n} (n!)^2} r^{2n},$$

где $\varphi(z)$ — произвольная функция, являющаяся, очевидно, значением H_{z0} на оси симметрии. Подставляя разложения в ряды v_{r1} , v_{z1} , H_{r0} и H_{z0} в уравнения (11) и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях r , получим систему уравнений, позволяющих выразить v_{r1i} и v_{z1i} через одну произвольную функцию z , которая определяется из граничного условия. Проведем выкладки, например, с точностью до членов порядка r_0^4 , имеем

$$v_r = \delta \left[\frac{1 - M_{00}^2}{8} (\varphi'^2 + \varphi\varphi'') r_0^2 r - \left(\frac{1 - M_{00}^2}{16} \varphi\varphi'' - \frac{\kappa M_{00}^2}{16} \varphi'^2 \right) r^3 \right],$$

$$v_z = 1 - \frac{\delta}{4} \left[\left(\int_{-\infty}^z \varphi'^2 dz \right) r_0^2 + \left(\int_{-\infty}^z \varphi\varphi'' dz \right) (r_0^2 - r^2) \right].$$

По формулам (10) легко могут быть найдены p_1 и ρ_1 .

Форма струи может быть определена из условия сохранения расхода через струю. В безразмерных переменных это условие запишется следующим образом:

$$r_0^2 = 2 \int_0^{r_{\text{rp}}} r \rho v_z dr.$$

Из него с точностью до членов порядка r_0^6 находим:

$$r_{\text{rp}}^2 = r_0^2 \left\{ 1 + \frac{\delta r_0^2}{8} \left[(1 - M_{00}^2) \int_{-\infty}^z (2\varphi'^2 + \varphi\varphi'') dz + \kappa M_{00}^2 \int_{-\infty}^z \varphi'^2 dz \right] \right\}.$$

Рассмотрим форму струи для конкретного магнитного поля, созданного круговым током радиуса a , расположенным в сечении $z = 0$. В этом случае (см., например, ⁽¹⁾)

$$H_{z0} = H_{00} (1 + z^2)^{-3/2}, \quad \varphi(z) = (1 + z^2)^{-3/2}.$$

Если обозначить $\Delta s = 8 (r_{\text{rp}}^2 - r_0^2) / \delta r_0^4$, то легко вычислить, что производная Δs обращается в нуль при $z = \pm \infty$ и при $z = \pm z_0$, где

$$z_0 = \sqrt{\frac{1 - M_{00}^2}{10 + (3\kappa - 10) M_{00}^2}}.$$

Отсюда легко найти, что при $M_{00} < 1$ струя расширяется от $z = -\infty$ до $z = -z_0$, затем сужается между значениями $-z_0$ и z_0 и снова расширяется между $z = z_0$ и $z = +\infty$.

При $M_{00} > 1$ возможны два случая:

1. $3\kappa > 10$ и $M_{00} > 1$ любое или $3\kappa < 10$ и $1 < M_{00} < \sqrt{10/(10 - 3\kappa)}$. В этих случаях струя расширяется от $z = -\infty$ до $z = +\infty$ (z_0 мнимое).

2. $3\kappa < 10$, $M_{00} > \sqrt{10/(10 - 3\kappa)}$. При этом струя сужается между $z = -\infty$ и $z = -z_0$, расширяется при $-z_0 < z < z_0$ и снова сужается при $z > z_0$.

Поступило
1 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., 1957.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. С. МАЯНЦ

**МЕТОД ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ И ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА
РЕШЕНИЙ ОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ
АЛГЕБРАИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ОБЩЕГО ВИДА**

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 14 XI 1959)

Численное решение однородных систем линейных алгебраических уравнений, имеющих в матричной записи вид

$$(A - \lambda B)X = 0, \quad (1)$$

где A и B — матрицы n -го порядка; X — столбцовая матрица с n элементами; λ — число, особенно затруднительно, когда обе матрицы A и B являются особенными. Излагаемый ниже метод пригоден как в случае неособенных матриц A и B , так и в случаях, когда одна из них или обе одновременно являются особенными.

Метод состоит в последовательном применении следующих операций:

1) численном решении уравнения (1) при одном каком-либо значении корня векового уравнения

$$|A - \lambda B| = 0; \quad (2)$$

2) переходе к уравнению

$$(A^{(1)} - \lambda B^{(1)})X' = 0 \quad (3)$$

матрицами $A^{(1)}$ и $B^{(1)}$ ($n-1$)-го порядка, которое имеет решения при тех же значениях λ , что и уравнение (1);

3) переходе от численного решения уравнения (3), отвечающего корню векового уравнения

$$|A^{(1)} - \lambda B^{(1)}| = 0, \quad (4)$$

соответствующему решению уравнения (1).

Понижение порядка матриц в уравнении (1) производится до тех пор, пока он не станет равным 2. Для численного решения уравнения (1) при одном каком-то значении корня уравнения (2) можно воспользоваться итерационным методом автора (1, 2).

Понижение порядка матриц в уравнениях вида (1) основано на следующих соображениях.

Уравнение

$$[PAR - PBR] = 0, \quad (5)$$

где A и B — матрицы уравнения (1); P и R — произвольные неособенные матрицы n -го порядка — имеют те же корни, что и уравнение (2). Далее, решение $X^{(i)}$ уравнения

$$(PAR - PBR)X' = 0 \quad (6)$$

связано с соответствующим решением $X^{(i)}$ уравнения (1) соотношением

$$X^{(i)} = RX^{(i)}. \quad (7)$$

Будем считать без ограничения общности, что $X^{(0)} = (1, x_2^{(0)}, \dots, x_n^{(0)})$ — одно из решений уравнения (1), соответствующих корню λ_0 уравнения (2). Тогда, полагая, что $BX^{(0)} \neq 0$ (это предположение всегда выполняется, если $|B| \neq 0$), и выбрав матрицы R и P в виде

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \dots 0 \\ x_2^{(0)} & 1 & 0 \dots 0 \\ x_3^{(0)} & 0 & 1 \dots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_n^{(0)} & 0 & 0 \dots 1 \end{bmatrix}, \quad P = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \dots 0 \\ -z_2^{(0)} & 1 & 0 \dots 0 \\ -z_3^{(0)} & 0 & 1 \dots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ -z_n^{(0)} & 0 & 0 \dots 1 \end{bmatrix},$$

где $z_i^{(0)}$ ($i = 2, 3, \dots, n$) — элементы столбцовой матрицы $Z^{(0)} = (1, z_2^{(0)}, \dots, z_n^{(0)})$, определяемой соотношением

$$BX^{(0)} = Z^{(0)} \cdot (BX^{(0)})_1, \quad (8)$$

$(BX^{(0)})_1$ — первый элемент $BX^{(0)}$, получим систему уравнений, соответствующую уравнению (6), в виде

[illegible]

где

$$a_{ij}^{(1)} = (APR)_{ij} = a_{ij} - z_i^{(0)} a_{1j}, \quad b_{ij}^{(1)} = (PBR)_{ij} = b_{ij} - z_i^{(0)} b_{1j} \quad (10)$$

$$(i, j = 2, 3, \dots, n).$$

Так как корни уравнений (5) и (2) совпадают, то остальные корни уравнения (2) являются корнями уравнения (4), в котором элементы матриц $A^{(1)} = \|a_{ij}^{(1)}\|$ и $B^{(1)} = \|b_{ij}^{(1)}\|$ определяются соотношениями (10).

Если $X_0^{(i')} = (x_2^{(i')}, x_3^{(i')}, \dots, x_n^{(i')})$ — решение уравнения (3), отвечающее корню λ_i уравнений (4), (5) и (2), то $X^{(i')} = (x_1^{(i')}, x_2^{(i')}, \dots, x_n^{(i')})$ с

$$x_1^{(i)'} = \frac{\sum_{j=2}^n (a_{1j} - \lambda_i b_{1j}) x_j^{(i)'}}{(\lambda_i - \lambda_0) (BX^{(0)})_1} \quad (11)$$

соответствующее решение уравнения (6). Для получения решения $X^{(i)}$ уравнения (1), отвечающего корню λ_i уравнения (2), остается лишь воспользоваться формулой (7), которая дает в развернутом виде

$$x_1^{(i)} = x_1^{(i)'}; \quad x_j^{(i)} = x_j^{(i)'} + x_j^{(0)} \cdot x_1^{(i)} \quad (j = 2, 3, \dots, n). \quad (12)$$

Если λ_0 — l -кратный корень уравнения (2) и известны все m линейно независимых решений $X^{(0)}, X^{(1)}, \dots, X^{(m-1)}$ уравнения (1), соответствующих ему, то переходя к уравнению (3) при помощи, например, $X^{(0)}$, следует, кроме того, найти все $m-1$ линейно независимых решений уравнения (3), соответствующих этому корню, воспользовавшись очевидным соотношением

$$X^{(i)'} = R^{-1} X^{(i)} \quad (i = 1, 2, \dots, m-1) \quad (13)$$

и отбрасывая первый элемент в каждой из полученных матриц $X^{(i)'$.

Из вида матрицы R вытекает, что

$$x_j^{(i)'} = x_j^{(i)} - x_j^{(0)} \cdot x_1^{(i)} \quad (i = 1, 2, \dots, m-1; j = 2, 3, \dots, n). \quad (14)$$

При помощи одного из полученных таким образом решений уравнения (3), соответствующих λ_0 , можно понизить порядок матриц $A^{(1)}$ и $B^{(1)}$ и, продолжая этот процесс, прийти в конце концов к уравнению вида (1) с матрицами A и B $(n-m)$ -го порядка.

Если $m=l$, то полученное уравнение вида (2) $(n-l)$ -й степени уже не имеет корня λ_0 . Если же $m < l$, то получающиеся в дальнейшем решения «укороченных» уравнений вида (3), соответствующих корню λ_0 , начиная с решения уравнения с матрицами порядка $n-m$, следует, очевидно, отбросить после использования их для понижения степени уравнения.

Если ранг A равен $r < n$, но $|B| \neq 0$, то $\lambda_0 = 0$ является по крайней мере $(n-r)$ -кратным корнем уравнения (2), что позволяет при помощи описанного выше процесса понизить порядок матриц A и B на $n-r$. Если ранг B равен $r < n$, но $|A| \neq 0$, то подстановкой $\lambda = 1/\mu$ этот случай сводится к предыдущему.

Если $|A| = 0$ и $|B| = 0$, то могут возникнуть три случая.

1. Матрица $X^{(0)}$, удовлетворяющая уравнению

$$AX = 0, \quad (15)$$

не удовлетворяет уравнению

$$BX = 0. \quad (16)$$

2. Матрица $X^{(0)}$ удовлетворяет уравнениям (15) и (16), но матрица $Y^{(0)}$, удовлетворяющая уравнению с транспонированной матрицей

$$\tilde{A}Y = 0, \quad (17)$$

не удовлетворяет уравнению

$$\tilde{B}Y = 0. \quad (18)$$

3. Матрица $X^{(0)}$ удовлетворяет уравнениям (15) и (16), а матрица $Y^{(0)}$ — уравнениям (17) и (18).

В первом случае $X^{(0)}$ удовлетворяет уравнению (1) при $\lambda = 0$, а так как $BX^{(0)} \neq 0$, то можно понизить порядок матриц A и B указанным выше способом.

Во втором случае $Y^{(0)}$ удовлетворяет уравнению

$$(\tilde{A} - \lambda \tilde{B})Y = 0 \quad (19)$$

при $\lambda = 0$. Так как при этом $\tilde{B}Y^{(0)} \neq 0$, то можно понизить порядок матриц \tilde{A} и \tilde{B} , пользуясь прежним способом.

В третьем случае для понижения порядка матриц A и B нужно лишь вычеркнуть, например, первую строку и первый столбец этих матриц. Для получения решения уравнения (1) из решения построенного таким образом укороченного уравнения следует в этом случае лишь дополнить последнее (решение) значением $x_1 = 0$.

Если r — меньший из рангов A и B , то, пользуясь изложенными выше соображениями, можно без труда понизить порядок матриц A и B на $n-r$.

Уравнение, определяющее производные любого (k) -го порядка от λ_i и $X^{(i)}$, удовлетворяющих уравнению (1), по любым параметрам t_1, t_2, \dots, t_k ,

от которых зависят матрицы A и B (если только эти матрицы имеют все нужные производные по этим параметрам), имеет вид

$$(A - \lambda_i B) \frac{\partial^k X^{(i)}}{\partial t_1 \partial t_2 \dots \partial t_k} - B X^{(i)} \frac{\partial^k \lambda_i}{\partial t_1 \partial t_2 \dots \partial t_k} = -f_{(t_1, t_2, \dots, t_k)}^{(i)}, \quad (20)$$

где $f_{(t_1, \dots, t_k)}^{(i)} = (f_{(t_1, \dots, t_k)1}^{(i)}, f_{(t_1, \dots, t_k)2}^{(i)}, \dots, f_{(t_1, \dots, t_k)n}^{(i)})$ — столбцовая матрица, определяемая рекуррентными соотношениями

$$\begin{aligned} f_{(t_1, \dots, t_k)}^{(i)} &= \frac{\partial f_{(t_1, \dots, t_{k-1})}^{(i)}}{\partial t_k} + \left(\frac{\partial A}{\partial t_k} - \lambda_i \frac{\partial B}{\partial t_k} \right) \frac{\partial^{k-1} X^{(i)}}{\partial t_1 \dots \partial t_{k-1}} - \\ &- B \left(\frac{\partial^{k-1} X^{(i)}}{\partial t_1 \dots \partial t_{k-1}} \frac{\partial \lambda_i}{\partial t_k} + \frac{\partial X^{(i)}}{\partial t_k} \frac{\partial^{k-1} \lambda_i}{\partial t_1 \dots \partial t_{k-1}} \right) - \frac{\partial B}{\partial t_k} X^{(i)} \frac{\partial^{k-1} \lambda_i}{\partial t_1 \dots \partial t_k}; \quad (21) \\ f_{(t_1)}^{(i)} &= \left(\frac{\partial A}{\partial t_1} - \lambda_i \frac{\partial B}{\partial t_1} \right) X^{(i)}. \end{aligned}$$

Умножая (20) слева на строчную матрицу $\bar{Y}^{(i)}$, транспонированную к матрице $Y^{(i)} = (1, y_2^{(i)}, \dots, y_n^{(i)})$, удовлетворяющей уравнению (19) при $\lambda = \lambda_i$, получим следующую удобную формулу для вычисления только $\partial^k \lambda_i / \partial t_1 \dots \partial t_k$ в случае, когда λ_i — конечный простой корень уравнения (2):

$$\frac{\partial^k \lambda_i}{\partial t_1 \dots \partial t_k} = \frac{\bar{Y}^{(i)} f_{(t_1, \dots, t_k)}^{(i)}}{\bar{Y}^{(i)} B X^{(i)}}. \quad (22)$$

Для вычисления же $\partial^k \lambda_i / \partial t_1 \dots \partial t_k$ и $\partial^k X^{(i)} / \partial t_1 \dots \partial t_k$ в этом случае удобнее пользоваться формулами

$$\frac{\partial^k \lambda_i}{\partial t_1 \dots \partial t_k} = \frac{f_{(t_1, \dots, t_k)1}^{(i)} - V^{(i)'} W^{(i)-1} f_{(t_1, \dots, t_k)}^{(i)0}}{B_1 X^{(i)} - V^{(i)'} W^{(i)-1} B_2 X^{(i)}}, \quad (23)$$

$$\frac{\partial^k X^{(i)0}}{\partial t_1 \dots \partial t_k} = -W^{(i)-1} f_{(t_1, \dots, t_k)}^{(i)0} + W^{(i)-1} B_2 X^{(i)} \frac{\partial^k \lambda_i}{\partial t_1 \dots \partial t_k}, \quad (24)$$

получающимися из уравнения (19) в предположении, что $\partial^k x_1^{(i)} / \partial t_1 \dots \partial t_k = 0$.

В формулах (23) и (24) B_1 — первая строка матрицы B ; B_2 — прямоугольная матрица, получающаяся отбрасыванием первой строки матрицы B ; $f_{(t_1, \dots, t_k)}^{(i)0}$ — столбцовая матрица с элементами $f_{(t_1, \dots, t_k)j}^{(i)}$ ($j = 2, \dots, n$); $V^{(i)'} = a' - \lambda_i b'$ — строчная матрица с элементами $v_j^{(i)'} = a_{1j} - \lambda_i b_{1j}$ ($j = 2, 3, \dots, n$); $W^{(i)} = A_0 - \lambda_i B_0$ — матрица $(n-1)$ -го порядка с элементами $w_{kj}^{(i)} = a_{kj} - \lambda_i b_{kj}$ ($k, j = 2, 3, \dots, n$).

При решении уравнения (1) по методу итерации автора (^{1, 2}) расчетная схема последнего шага итерации, приведшего к получению λ_i и $X^{(i)0} = (x_2^{(i)}, x_3^{(i)}, \dots, x_n^{(i)})$, позволяет без труда вычислить как $\bar{Y}^{(i)0} = (y_2^{(i)}, y_3^{(i)}, \dots, y_n^{(i)})$ (³), так и $W^{(i)-1} f_{(t_1, \dots, t_k)}^{(i)0}$ и $W^{(i)-1} B_2 X^{(i)}$. Вычисление производных от λ_i и $X^{(i)}$ можно производить, исходя из того укороченного уравнения, которое послужило для вычисления λ_i .

Все написанные выше формулы и вычисления по ним соответствующим образом упрощаются, если матрицы A и B являются симметрическими или если $B = E$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
27 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. С. М а я н ц, ДАН, 50, 121 (1945). ² Л. С. М а я н ц, Теория характеристических частот и некоторые ее применения, Докторская диссертация, ФИАН, 1947; Тр. ФИАН, 5, 65 (1950). ³ Л. С. М а я н ц, Оптика и спектроскопия, 5, 378 (1958).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. П. ПАВЛОУКИЙ

**К ВОПРОСУ О ДОКАЗАТЕЛЬСТВЕ ДВОЙНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО
ПРЕДСТАВЛЕНИЯ**

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 9 XI 1959)

В связи с появлением работ по двойным дисперсионным соотношениям встал вопрос о получении спектрального представления обобщенных функций, зависящих от двух переменных. На одном из семинаров IX Международной конференции по высоким энергиям в Киеве Н. Н. Боголюбовым была высказана мысль о возможности сформулировать общие условия, при выполнении которых для функции $f(z_1, z_2)$ допустимо представление

$$f(z_1, z_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dv_2 \frac{s_3(v_1, v_2)}{(z_1 - v_1)(z_2 - v_2)} + \int_{-\infty}^{+\infty} dv_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dv_2 \frac{s_2(v_1, v_2)}{(z_1 - v_1)(z_3 - v_2)} + \\ + \int_{-\infty}^{+\infty} dv_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dv_2 \frac{s_1(v_1, v_2)}{(z_2 - v_1)(z_3 - v_2)}, \quad (1)$$

где $z_1 + z_2 + z_3 = \text{const}$. Целью настоящей работы является доказательство этого.

Рассмотрим пространство U всех функций $u(x, y)$

$$-\infty < x < +\infty, \quad -\infty < y < +\infty, \quad (2)$$

обладающих следующими свойствами:

- 1) $u(x, y)$ непрерывна вместе с u_x , u_y и u_{xy} во всех квадрантах плоскости (2), а на линиях $x=0$, $y=0$ могут быть разрывы первого рода;
- 2) $x^k y^m u(x, y)$, $x^k y^m u_x(x, y)$, $x^k y^m u_y(x, y)$, $x^k y^m u_{xy}(x, y)$ абсолютно интегрируемы на плоскости (2) при любых k, m ;
- 3) на линиях $x=0$, $y=0$ имеет место суммируемость первых частных производных и смешанной производной $u(x, y)$, $u(-x, y)$, $u(x, -y)$ и $u(-x, -y)$.

Введем в U топологию, указав счетную совокупность норм:

$$\|u\|_{k, m} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy |x^k y^m u(x, y)| + \\ + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy |x^k y^m u_x(x, y)| + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy |u_y(x, y) x^k y^m| + \\ + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy |x^k y^m u_{xy}(x, y)| + \int_0^{+\infty} dy |u_y(0, y)| + \\ + \int_0^{+\infty} dy |u_y(0, -y)| + \int_0^{+\infty} dx |u_x(x, 0)| + \int_0^{+\infty} dx |u_x(-x, 0)| +$$

$$+ \int_0^{+\infty} dy |u_{xy}(0, y)| + \int_0^{+\infty} dy |u_{xy}(0, -y)| + \int_0^{+\infty} dx |u_{xy}(x, 0)| + \\ + \int_0^{+\infty} dx |u_{xy}(-x, 0)| + \max |u| + \max |u_x| + \max |u_y| + \max |u_{xy}|. \quad (3)$$

Тогда U оказывается полным счетно-нормированным пространством.

Выясним двойственное к U пространство \tilde{U} функций \tilde{u} , получающихся преобразованием Фурье. Все функции из \tilde{U} бесконечно дифференцируемы в силу свойств $u(x, y) \in U$. Покажем, что $\tilde{u} \in \tilde{U}$ убывают на бесконечности не медленнее $(xy)^{-1}$.

Пространство U определено таким образом, что достаточно рассмотреть

$$\int_0^{\infty} dx' \int_0^{\infty} dy' u(x', y') \exp \{i(x'x + y'y)\}. \quad (4)$$

Будем интегрировать (4) по частям, учитывая, что $u(x, y)$ исчезает на бесконечности:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} dx' \int_0^{\infty} dy' u(x', y') \exp \{i(x'x + y'y)\} = \\ & = \frac{1}{ix} \int_0^{\infty} dy' \left[u(x', y') \exp(ix'x) \Big|_0^{\infty} \exp(iy'y) - \right. \\ & \quad \left. - \int_0^{\infty} dx' u_{x'}(x, y) \exp \{i(x'x + y'y)\} \right] = \\ & = -\frac{1}{xy} \left[u(+0, +0) + \int_0^{\infty} dy' u_{y'}(+0, y') \exp(iy'y) \right] - \\ & \quad - \frac{1}{ix} \int_0^{\infty} dx' \int_0^{\infty} dy' u_{x'}(x', y') \exp \{i(x'x + y'y)\}. \end{aligned}$$

Проводя для

$$\frac{1}{x} \int dx' \int dy' u_{x'}(x', y') \exp \{i(x'x + y'y)\}$$

те же преобразования, что и для (4), мы сразу получаем требуемое утверждение.

В рассуждении существенно использовалась суммируемость u_x , u_y и u_{xy} на осях.

Для каждой функции \tilde{u} возможна свертка с обобщенной функцией $(1, 2)$

$$\frac{1}{x} \frac{1}{y}, \quad (5)$$

принадлежащей \tilde{U} ; $(xy)^{-1}$ есть обобщенная функция

$$\beta(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{для } x > 0, y > 0 \text{ или } x < 0, y < 0, \\ -1 & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (6)$$

Свертка с $(xy)^{-1}$ в \tilde{U} переходит в операцию умножения на β в U . Но последняя переводит U само в себя. Таким образом, имеется выражение

$$f(z_1, z_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dv_2 \frac{\tilde{u}(v_1, v_2)}{(z_1 - v_1)(z_2 - v_2)}, \quad (7)$$

представляющее собой некоторую обобщенную функцию $f \in \tilde{U}$. Применяя дважды к $u(x, y)$ операцию умножения на β , мы возвращаемся снова к $u(x, y)$. Поэтому, применяя операцию свертки к f , мы приходим к исходной функции \tilde{u}

$$\tilde{u}(v_1, v_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dz_2 \frac{f(z_1, z_2)}{(v_1 - z_1)(v_2 - z_2)}. \quad (8)$$

Результаты переносятся на обобщенные функции, рассматриваемые как линейные непрерывные функционалы над пространством \tilde{U} . Например, если $\Phi(x, y)$ локально интегрируема и растет на бесконечности не быстрее $(xy)^{-\varepsilon}$ ($\varepsilon > 0$), то она определяет некоторый функционал на пространстве \tilde{U} и справедливы формулы (7) и (8).

Чтобы получить представление (1), достаточно разбить \tilde{u} на три части

$$\tilde{u}(v_1, v_2) = s_1(v_1, v_2) + s_2(v_1, v_2) + s_3(v_1, v_2) \quad (9)$$

и сделать простую замену переменных, используя $z_1 + z_2 + z_3 = \text{const}$.

Теорема доказана.

Автор пользуется случаем выразить благодарность Н. Н. Боголюбову и В. С. Владимирову за обсуждение работы и ценные замечания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Титчмарш, Введение в теорию интегралов Фурье, 1948. ² И. М. Гельфанд, Г. Е. Шиллов, Пространства основных и обобщенных функций, 1958.

С. В. ВАЛЛАНДЕР

НОВЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ В ТЕОРИИ ОДНОАТОМНЫХ ГАЗОВ

(Представлено академиком В. А. Фоком 9 XI 1959)

В настоящей работе укажем новые кинетические уравнения теории одноатомных газов. В отличие от кинетического уравнения Больцмана, наши уравнения являются чисто интегральными уравнениями и содержат граничные условия на поверхностях тел, обтекаемых газом. Благодаря включению граничных условий в кинетические уравнения последние могут рассматриваться как уравнения кинетики (аэродинамики) разреженных газов. Кинетическое уравнение Больцмана является существенно обедненным следствием наших уравнений.

Для того чтобы отвлекать внимание второстепенными деталями, будем предполагать, что внешнее поле массовых сил отсутствует, считать все атомы газа одинаковыми и учитывать только парные столкновения атомов.

I. Введем обозначения: x_1, x_2, x_3 — декартовы координаты; t — время; \mathbf{r} — радиус-вектор с проекциями x_1, x_2, x_3 ; \mathbf{u} — вектор скорости атома газа, имеющий проекции u_1, u_2, u_3 ; $d\Omega = dx_1 dx_2 dx_3$ — пространственный элемент объема, примыкающий к точке с радиусом-вектором \mathbf{r} ; $d\omega = du_1 du_2 du_3$ — элемент объема в пространстве скоростей, примыкающий к концу вектора \mathbf{u} ; \mathbf{r}_s — радиус-вектор (в момент времени τ_s) такой точки поверхности s обтекаемого тела, что атом со скоростью \mathbf{u} , вылетевший из этой точки в момент времени τ_s , оказывается (при отсутствии столкновений) в момент времени t в точке с радиусом-вектором \mathbf{r} ($\tau_s = -\infty$, если нет соответствующей точки на s); \mathbf{n} — единичный вектор нормали к поверхности s обтекаемого тела в точке \mathbf{r}_s в момент времени τ_s ; θ_s — температура на поверхности обтекаемого тела в точке \mathbf{r}_s в момент времени τ_s ; σ — сечение столкновения атомов, которое, вообще говоря, зависит от их относительной скорости; \mathbf{v}_s — скорость точки \mathbf{r}_s поверхности движущегося обтекаемого тела в момент времени τ_s , причем движение тела считается заданным.

Для сокращения письма условимся функцию $F(\dots, A_1, A_2, A_3, \dots)$ от проекций A_1, A_2, A_3 вектора \mathbf{A} записывать в виде $F(\dots, \mathbf{A}, \dots)$.

II. Введем определения:

1) Функцией распределения f будем называть такую функцию аргументов \mathbf{r}, \mathbf{u} и t , что величина

$$dn_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\Omega d\omega \quad (1)$$

представляет собой математическое ожидание в момент времени t числа атомов в элементе объема $d\Omega$ со скоростями из элемента $d\omega$.

2) Рождением атома будем называть последнее испытанное им столкновение, в результате которого он приобрел имеющуюся у него скорость (очевидно, что каждый атом родился в некоторый момент времени в некоторой точке пространства и что рождение может иметь место внутри газа и на поверхности тела, обтекаемого газом).

3) Внутренней функцией рождений Φ будем называть такую функцию аргументов \mathbf{r} , \mathbf{u} и t , что величина

$$dn_2 = \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\Omega d\omega dt \quad (2)$$

представляет собой математическое ожидание числа атомов, родившихся в течение промежутка времени $(t, t + dt)$ в элементе объема $d\Omega$ и имеющих скорости из $d\omega$.

4) Граничной функцией рождений Ψ будем называть такую функцию аргументов \mathbf{r} , \mathbf{u} и t , что величина

$$dn_3 = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) ds d\omega dt \quad (3)$$

представляет собой математическое ожидание числа атомов, родившихся в течение промежутка времени $(t, t + dt)$ на элементе ds поверхности обтекаемого тела и имеющих после рождения скорость из $d\omega$, причем элемент поверхности ds примыкает к точке поверхности обтекаемого тела с радиусом-вектором \mathbf{r} .

5) Вероятностью Π свободного движения атома на промежутке времени (τ, t) будем называть вероятность случайного события, состоящего в том, что атом, достоверно обладающий скоростью \mathbf{u} в момент времени τ и находящийся в этот момент в точке $\mathbf{r} - \mathbf{u}(t - \tau)$, на промежутке времени (τ, t) не испытает ни одного столкновения и в момент времени t окажется в точке с радиусом-вектором \mathbf{r} (очевидно, что Π есть функция аргументов \mathbf{r} , \mathbf{u} , τ и t).

6) Внутренней ударной трансформантой T назовем функцию трех векторов скоростей \mathbf{u}_1 , \mathbf{u}_2 и \mathbf{u} , обладающую тем свойством, что величина

$$dn_4 = T(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}) d\omega \quad (4)$$

представляет собой математическое ожидание случайного события, состоящего в том, что в результате достоверно имевшего место столкновения двух атомов со скоростями \mathbf{u}_1 и \mathbf{u}_2 после столкновения либо первый, либо второй атом имеет скорость в элементе $d\omega$ пространства скоростей*.

7) Граничной ударной трансформантой \tilde{T} назовем функцию двух векторов \mathbf{u}_1 и \mathbf{u} скоростей атомов, вектора нормали \mathbf{n} , температуры θ и скорости \mathbf{v} точки поверхности обтекаемого тела, обладающую тем свойством, что величина

$$dn_5 = \tilde{T}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}, \mathbf{n}, \mathbf{v}, \theta) d\omega \quad (5)$$

представляет собой вероятность того, что в результате достоверно имевшего место столкновения атома со скоростью \mathbf{u}_1 с точкой поверхности обтекаемого тела, в которой \mathbf{n} — нормаль, θ — температура и \mathbf{v} — скорость, рождается атом со скоростью из $d\omega$.

III. Между функциями f , Π , Φ и Ψ существуют связи, которые можно записать в виде равенств:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = \frac{1}{|(\mathbf{u} - \mathbf{v})_n|} \Psi(\mathbf{r}_s, \mathbf{u}, \tau_s) \Pi(\mathbf{r}, \mathbf{u}, \tau_s, t) + \\ + \int_{\tau_s}^t \Phi(\mathbf{r} - (\mathbf{u} - \tau)\mathbf{u}, \mathbf{u}, \tau) \Pi(\mathbf{r}, \mathbf{u}, \tau, t) d\tau; \quad (6)$$

$$\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{u}, \tau, t) = \\ = \exp \left\{ - \int_{\tau}^t \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathbf{u} - \mathbf{u}_1| \sigma(|\mathbf{u} - \mathbf{u}_1|) f(\mathbf{r} - (\mathbf{u} - q)\mathbf{u}, \mathbf{u}_1, q) d\omega_1 \right] dq \right\}; \quad (7)$$

* При представлении трансформант T и \tilde{T} может встретиться необходимость использования дельта-функций Дирака; это будет иметь место, если окажется, что концы векторов \mathbf{u} расположены на многообразии неполного числа измерений.

$$\Phi(r, u, t) = \quad (8)$$

$$= \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} |u_2 - u_1| \sigma(|u_2 - u_1|) f(r, u_1, t) f(r, u_2, t) T(u_1, u_2, u) d\omega_1 d\omega_2;$$

$$\Psi(r_s, u, t) = \iiint_{(u_1 - v)_n < 0} f(r_s, u_1, t) |(u_1 - v)_n| \tilde{T}(u_1, u, n, v, \theta_s) d\omega_1. \quad (9)$$

Если функции σ , T и \tilde{T} известны из теоретических соображений или эксперимента, а v задано, то (6), (7), (8) и (9) (при соответствующих граничных условиях для температуры θ_s) образуют систему четырех интегральных уравнений для отыскания четырех функций f , Π , Φ и Ψ . Структура этих уравнений такова, что из них прямой подстановкой могут быть исключены функции Π , Φ и Ψ . В результате исключения получается одно интегральное уравнение

$$f = V(f), \quad (10)$$

где V — некоторый интегральный оператор над f .

Для интегрального уравнения (10) может быть сформулирована постановка задачи кинетики (аэродинамики) одноатомных газов, охватывающая течения газа от свободномолекулярных течений до течений, описываемых схемой гидродинамики идеальной жидкости.

VI. Если на обе части уравнения (10) действовать оператором

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + u_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + u_3 \frac{\partial}{\partial x_3}, \quad (11)$$

то из уравнения (10) получается уравнение

$$\frac{df}{dt} = \Phi - f \iiint_{-\infty}^{+\infty} |u - u_1| \sigma(|u - u_1|) f(r, u_1, t) d\omega_1, \quad (12)$$

которое является уравнением Больцмана, записанным в наших обозначениях, и где Φ определяется формулой (8).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
4 XI 1959

И. А. ГРИШАЕВ, В. И. КОЛОСОВ, В. И. МЯКОТА,
В. И. БЕЛОГЛАЗОВ и Б. В. ЯКИМОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МОЩНОСТИ СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА В МАГНИТНОМ ОНДУЛЯТОРЕ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 16 IX 1959)

В работе описаны предварительные результаты по получению суммарной средней мощности электромагнитных колебаний субмиллиметрового диапазона, излучаемой релятивистскими электронами с энергией 17 Мэв в магнитном ондуляторе. Получен уровень средней мощности $\sim 10^{-7}$ вт при среднем токе электронов 4 ма.

В экспериментах по генерации электромагнитных колебаний релятивистскими электронами в магнитных ондуляторах (1^{-3}) в настоящее время получены электромагнитные колебания с длинами волн, лежащими в области 0,5—8 мм, от электронов с энергией ~ 2 Мэв и в видимой части электромагнитного спектра от электронов с энергией ~ 100 Мэв. Большой практический интерес представляет получение излучения, лежащего в области десятых долей миллиметра и субмиллиметровой области. Среди существующих методов генерации электромагнитных колебаний, лежащих в данной области, могут быть использованы только искровые генераторы и нагретые тела. Однако уровни мощности, генерируемые данными методами, весьма малы. Ондуляторный метод генерации с. в. ч., основанный на использовании двойного доплеровского эффекта преобразования частоты, дает возможность перекрыть весь диапазон электромагнитных колебаний в области от 1 мм до видимого света, при этом уровень излучаемой мощности реально может быть сделан достаточно большим даже при некогерентном излучении.

Частота излучения в магнитном ондуляторе для свободного пространства определяется выражением

$$\nu = \nu / [l_0 (1 - \beta \cos \vartheta)],$$

где ν — скорость электронов; l_0 — период магнитной структуры; $\beta = v/c$; ϑ — угол между направлением движения и направлением на наблюдателя.

Отсюда видно, что генерирование электромагнитных колебаний в достаточно широком диапазоне частот может осуществляться путем изменения энергии электронов (при постоянном l_0). При энергии электронов 17 Мэв в ондуляторе с периодом магнитного поля 10 см должен генерироваться спектр электромагнитных колебаний с максимумом мощности, лежащим в области 42 μ . Уровень мощности излучения, генерируемой электронами, зависит от величины тока электронов, прошедшего через ондулятор. Использование ондулятора с общими магнитопроводами (¹) приводит к тому, что 90% тока теряется на первых 15 см пути за счет действия вредной составляющей магнитного поля, отклоняющей пучок от оси.

В данной работе применен ондулятор, состоящий из отдельных электромагнитов, в котором полностью удалось избавиться от вредной составляющей

щей магнитного поля. В результате 90% тока, подаваемого на вход, проходило через весь ондулятор по волноводу размером 10×23 мм при максимальном магнитном поле, достигавшем 1500 эрст. Размеры волновода выбраны из соображений хорошего прохождения электронного пучка. При этих размерах волновода, вследствие наличия интерференции возбуждаемых колебаний, получается дискретный спектр электромагнитных коле-

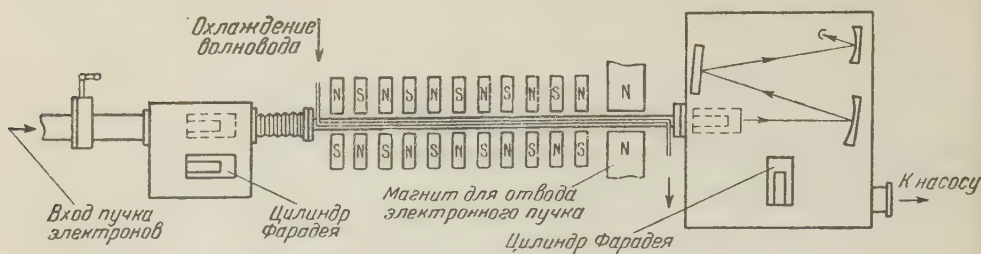


Рис. 1.

баний, который разбивается на две основные области: от 100 до 250 μ и от 50 до 67 μ . На область от 50 до 67 μ приходится основная часть генерируемых линий, в этой области сосредоточена и основная мощность излучения.

В настоящее время проведены измерения полной мощности излучения всего генерируемого спектра и ведутся подготовительные работы по снятию спектра.

На рис. 1 показана схема установки. Излучение с открытого конца волновода при помощи оптической системы, состоящей из металлических зеркал, отклонялось от оси ондулятора и фокусировалось на индикаторе. В качестве индикатора использовался термоспай, соединенный непосредственно с гальванометром, шкала которого была проградуирована в ваттах.

В процессе измерений уровень фона от ускорителя, оставаясь неизменным во времени, возрастал по отношению к фону, при котором проводилась градуировка термодпары, что приводило к смещению нуля шкалы. В связи с этим была использована методика, позволяющая исключить фон.

Во всех измерениях условия ввода пучка в ондулятор выбирались так, чтобы при разных значениях магнитного поля через ондулятор проходил ток электронов одной и той же величины, что обеспечивало постоянство уровня фона. Для исключения фона производилось определение разности уровней излучения при различных значениях магнитного поля

$$P(H_1) - P(H_2) = \Delta P. \quad (1)$$

Мощность излучения электронов в ондуляторе пропорциональна H^2 , в связи с этим

$$\frac{P(H_1)}{P(H_2)} = \frac{H_1^2}{H_2^2}. \quad (2)$$

Решая совместно (1) и (2), можно определить абсолютную величину интенсивности излучения при данном значении магнитного поля. Результаты

Таблица 1

Расчетные и измеренные величины мощности излучения (в ваттах)

Ток электронов $\bar{I}_{\text{ср}}$ в $\mu\text{а}$	Расчет		Измерение	
	$H = 1000$ эрст.	$H = 1500$ эрст.	$H = 1000$ эрст.	$H = 1500$ эрст.
1,6—1,8	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$7,6 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$14,8 \cdot 10^{-8}$
3,8—4,0	$8,5 \cdot 10^{-9}$	$19,2 \cdot 10^{-9}$	$10,4 \cdot 10^{-8}$	$33,5 \cdot 10^{-8}$

измерений сведены в табл. 1. Расчетные данные в таблице относятся к свободному пространству.

Авторы выражают благодарность академику АН УССР К. Д. Синельникову за предложенную тему и Я. Б. Файнбергу за обсуждение результатов.

Физико-технический институт
Академии наук УССР

Поступило
1 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Motz, W. Thon, R. N. Whitehurst, J. Appl. Phys., **24**, № 7, 826 (1953). ² H. Motz, Trans. IRE, AP-4, № 3, 374 (1956). ³ R. Combe, T. Frelot, C. R., **241**, № 22, 1559 (1955).

А. Л. КАРТУЖАНСКИЙ и Л. И. ШУР

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТЕПЛООВОГО РАССАСЫВАНИЯ СКРЫТОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 12 IX 1959)

Любая современная теория образования скрытого фотографического изображения включает, наряду с другими, следующие два положения: 1) в процессе роста центра скрытого изображения энергия активации, необходимая для его теплового рассасывания, — монотонная возрастающая функция числа атомов в центре; 2) термическая стабильность достигается в процессе роста центра раньше, чем способность катализировать проявление. Второе положение подтверждается рядом опытов, демонстрирующих существование каталитически еще неактивных, но термически уже устойчивых групп атомов Ag — так называемых субцентров, а первое (без которого теряет смысл и второе) основано только на общих соображениях и для AgHal экспериментально не исследовалось. Между тем, П. В. Мейкляр^(1, 2) предложил метод, основанный на анализе кривых, выражающих явление невязанности (так называемых изопак) для фотослоев в области больших времен освещения, позволяющий в принципе определить число атомов Ag в субцентре и энергию активации любой группы атомов, размером не превышающей субцентр. Излагаемые ниже результаты содержат такие данные, полученные из опыта по методу Мейкляра. Однако, так как сам метод в общем случае сформулирован чрезвычайно кратко⁽²⁾, а полученные формулы не доведены до вида, допускающего прямое сравнение с опытом, мы предпосылаем нашим данным некоторое видоизменение и дополнение указанного метода.

Явление невязанности при больших временах освещения обусловлено тепловым рассасыванием центров скрытого изображения в начальной (досубцентральной) стадии их образования и выражается в том, что при всех временах освещения t , больших некоторого оптимального t_0 , количество освещения N , необходимое для получения данного почернения, зависит от t , монотонно возрастаая с ростом последнего. Минимальное значение $N = N_0$ соответствует, очевидно, $t = t_0$. Если при $t = t_0$ для сообщения отдельному кристаллу фотоэмульсии способности к проявлению требуется образование в нем N_0 атомов Ag, то при $t > t_0$ для той же цели требуется $N > N_0$ атомов, поскольку часть из них впоследствии исчезнет за счет теплового рассасывания. Отсюда, принимая во внимание пропорциональность N и H , и следует, что при всех $t > t_0$ должно быть $N > N_0$. Согласно Мейкляру, зависимость N от t дается уравнением*

$$N - N_0 = \sum_{r=1}^{n-1} A_r \left(\frac{t}{N} \right)^r, \quad (1)$$

где

$$A_r = v^r \sum_{i=1}^r \exp \left(- \frac{U_i}{kT} \right) \quad (2)$$

* Способ записи здесь и далее отличается от оригинала.

(ν — частота тепловых колебаний, U_i — энергия активации для рассасы-
зания центра из i атомов). Суммирование в (1) ведется по всем неста-
бильным группам атомов; следовательно, число атомов в субцентре есть
 n , поскольку $n-1$ атомов — наибольшая нестабильная группа. Уравне-
ние (1) после перехода от N к H является аналитическим выражением
изоопаки.

Для сравнения с опытом полезно вычислить также $d \lg N / d \lg t$ или,
что то же самое, $d \lg H / d \lg t$; эта величина дает наклон изоопаки, так
как изоопаку принято строить в виде $\lg H = f(\lg t)$. Сложное выражение,
получаемое из (1), можно упростить, введя показатель Шварцшильда
 $p = 1 - d \lg H / d \lg t$:

$$\frac{1}{p} = n - (n-1) \frac{N_0}{N} - (n-2) \frac{A_1 t}{N^2} - (n-3) \frac{A_2 t^2}{N^3} - \dots - \frac{A_{n-2} t^{n-2}}{N^{n-1}}. \quad (3)$$

При $t \rightarrow \infty$ N также безгранично растет. Деля обе части (1) на
 N , легко видеть, что левая его часть всегда конечна, а значит, конечно
и t^{n-1}/N^n при $t \rightarrow \infty$; следовательно, $1/p \rightarrow n$. Таким образом, n нахо-
дится непосредственно из опыта по предельному наклону изоопаки.
Обычно $p \geq 1/2$, т. е. $n = 2$ (3), и поэтому субцентр часто считают просто
группой из двух атомов. Однако для малочувствительных эмульсий
с отчетливо выраженным падением контраста при больших t встречаются
значения p до 0,3—0,25 (по крайней мере, для больших почернений),
чему соответствуют значения $n = 3-4$.

Уравнение (1) имеет степень n относительно $1/N$; хотя n найдено из (3),
для его решения нужно еще знать коэффициенты A_i и N_0 . Именно в их на-
хождении и заключена основная трудность решения (1), а между тем инте-
ресующие нас величины заключены как раз в коэффициентах A_i , и знание
их важнее, чем получение решения. При $n = 2$ имеется всегда два таких
коэффициента, и для их нахождения Мейкляр (1) предложил сопостав-
лять изоопаки, полученные при двух разных температурах, полагая N_0
температурно независимым (это оправдалось на опыте) и ν известным
($\sim 10^{13}$ сек $^{-1}$). Случай $n = 2$ доведен Мейкляром до конца, и касаться
его мы не будем. Мы здесь рассмотрим случаи $n = 3$ и $n = 4$, следуя
тому же приему.

При $n = 3$ имеем:

$$1 - \frac{N_0}{N} = \frac{A_1 t}{N^2} + \frac{A_2 t^2}{N^3}; \quad (4)$$

$$\frac{1}{p} = 3 - 2 \frac{N_0}{N} - \frac{A_1 t}{N^2}, \quad (5)$$

причем $A_1 = \nu \exp\left(-\frac{U_1}{kT}\right)$, $A_2 = \nu^2 \exp\left(-\frac{U_1 + U_2}{kT}\right)$. Комбинируя (4) и (5),

получаем

$$\frac{A_2 t^2}{N^3} - \frac{N_0}{N} + 2 - \frac{1}{p} = 0. \quad (6)$$

В точке изоопаки, для которой $p = 1/2$, из (6) имеем сразу

$$\frac{N}{N_0} = \frac{H}{H_0} = t \sqrt{\frac{A_2}{N_0^3}}. \quad (7)$$

По опытным значениям t и H/H_0 в точках $p = 1/2$ при температурах
 T' и T'' найдем последовательно A_2/A_2' , $U_1 + U_2$, A_1 и A_2 , N_0 , после че-
го из (5), заменяя N на $N_0 H/H_0$, найдем A_1 и U_1 ; имея теперь значения
 A_1 и $U_1 + U_2$, определим U_2 .

Аналогично можно поступить и в случае $n = 4$. Здесь

$$1 - \frac{N_0}{N} = \frac{A_1 t}{N^2} + \frac{A_2 t^2}{N^3} + \frac{A_3 t^3}{N^4}; \quad (8)$$

$$\frac{1}{\rho} = 4 - 3 \frac{N_0}{N} - 2 \frac{A_1 t}{N^2} - \frac{A_2 t^2}{N^3}, \quad (9)$$

причем $A_3 = v^3 \exp\left(-\frac{U_1 + U_2 + U_3}{kT}\right)$; A_1 и A_2 прежние. Из (8) и (9) получаем

$$\frac{A_3 t^3}{N^4} - \frac{A_1 t}{N^2} - 2 \frac{N_0}{N} + 3 - \frac{1}{\rho} = 0. \quad (10)$$

Отыскивая точку изоопак, в которой $\frac{1}{\rho} + 2 \frac{H_0}{H} = 3$ (вследствие малости H_0/H в ней ρ близко к $1/3$), получаем после небольших преобразований

$$\frac{N}{N_0} = \frac{H}{H_0} = \frac{t}{N_0} \sqrt{\frac{A_3}{A_1}}. \quad (11)$$

Имея, как и раньше, изоопак при двух температурах T' и T'' и замечая, что $\frac{A_3}{A_1} = v^2 \exp\left(-\frac{U_2 + U_3}{kT}\right)$, мы можем найти последовательно

$\frac{A_3''}{A_1''} / \frac{A_3'}{A_1'}$, $U_2 + U_3$, A_3''/A_1'' и A_3'/A_1' , N_0 ; затем из (10) находим A_3 , A_1 и U_1 , а из (9) находим A_2 и U_2 , после чего определяем и U_3 . Эта схема последовательного нахождения

всех интересующих нас величин является, по-видимому, простейшей возможной.

Объектом экспериментального исследования служила мелкозернистая бромосеребряная фотоэмульсия, не подвергавшаяся второму созреванию. Пластины с исследуемой эмульсией экспонировались в течение времен от 1 до 10^4 сек. (иногда 10^5 сек.) через ступенчатый клин при температурах $+40$,

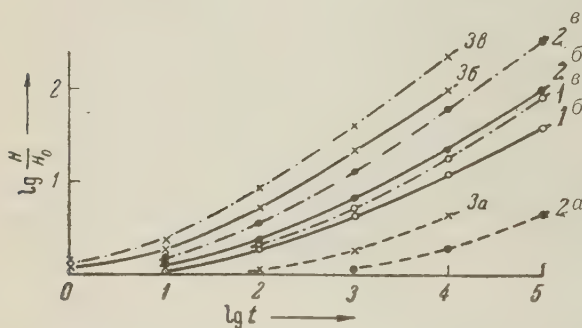


Рис. 1. 1 — 0° ; 2 — 20° ; 3 — 40° ; a — $D < 0,1$; b — $D \sim 0,6-0,8$; c — $D \sim 1,5-1,8$

$+20^\circ$ и в ряде случаев 0° ; подробности методики описаны ранее ⁽⁴⁾. Проявление велось в амидоловом проявителе по сухому двухтемпературному способу, принятому в ядерной физике. После промера почернений и построения изоопак для нескольких значений плотности почернения D оказалось, что предельный наклон $1/2$ (ρ также равен $1/2$, $n=2$) встречается только вблизи порога почернения ($D < 0,1$); предельный наклон $2/3$ ($\rho=1/3$, $n=3$) соответствует $D \sim 0,6-0,8$, а при достаточно больших D ($\sim 1,5-1,8$) предельный наклон доходит до $3/4$ ($\rho=1/4$, $n=4$) вследствие падения контраста при больших t . Изоопак для указанных трех значений D приведены на рис. 1. Их анализ на основании формул (1) — (3) и вытекающих из них формул (4) — (11) привел к результатам, сведенным в табл. 1. Табл. 1, особенно последний ее столбец, отчетливо показывает монотонный рост U_i с i . Этот рост, по-видимому, медленнее линейного и, как можно думать, должен иметь тенденцию к насыщению при больших i ; действительно, для крупного центра изменение его на один или даже несколько атомов Ag не влияет на его свойства, как это следует из ряда косвенных экспериментальных данных (например, ⁽⁵⁾).

Другим существенным результатом в табл. 1 нам представляется приблизительно одинаковая энергия активации во всех случаях, когда частица Ag является «предсубцентральной», т. е. когда ей недостает всего одного атома для стабильности (U_1 при $n=2$, U_2 при $n=3$, U_3 при $n=4$). Следовательно, стабильность центра обусловлена достижением некоторого определенного значения энергии активации, независимо от того, сколько для этого потребовалось атомов Ag. Различия в числе атомов, необходимых для создания

Таблица 1

	$n=2$	$n=3$	$n=4$
U_1 , эв	$0,84 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,03$
U_2 , эв	—	$0,85 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,03$
U_3 , эв	—	—	$0,88 \pm 0,03$
N_0 атомов Ag	$13 \pm 1,5$	20 ± 3	30 ± 5

у субцентра, принято связывать с эффективностью мест сосредоточения Ag-центров чувствительности эмульсионных кристаллов. Поэтому эффективность центра чувствительности, как показывают приведенные данные, следует понимать как глубину соответствующей энергетической «ловушки».

Различия эффективности центров чувствительности у отдельных групп эмульсионных кристаллов видны также из последней строки табл. 1, где они выражены иным образом: чем труднее формируется скрытое изображение, тем больше нужно атомов Ag для достижения изображением критического размера, достаточного для последующего катализа проявления. Изменение N_0 с n , а тем самым и с D в табл. 1 показывает также, что совокупность кристаллов, образующих большие почернения, в среднем менее чувствительна, чем образующих малые почернения, как и принято считать в фотографии.

Необходимо сделать следующее замечание. В расчетах мы полагали $\sim 10^{13}$. Однако, если даже принять $\nu \sim 10^{11}$ (⁶), то такое уменьшение ν приведет только к уменьшению каждого экспоненциального множителя (2) на 2 порядка, и все энергии U_i уменьшатся при этом на одну и ту же величину $\sim 0,1$ эв, что никак не влияет на сделанные выше выводы. Не имеет значения и сравнительно слабая температурная зависимость ν (⁷), поскольку она описывается множителем больцмановского типа с энергией активации много меньше, чем U_i .

Поступило
8 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Мейкляр, ЖЭТФ, **23**, 217 (1952). ² П. В. Мейкляр, Журн. научн. прикладн. fotogr. и кинематогр., **4**, 62 (1959). ³ А. Л. Картужанский, Усп. физ. наук, **51**, 161 (1953). ⁴ А. Л. Картужанский, Журн. научн. и прикладн. fotogr. и кинематогр., **3**, 81 (1958). ⁵ А. Л. Картужанский, Там же, **1**, 183, 1 (1956). ⁶ И. А. Фомина, Там же, **4**, 94 (1959). ⁷ R. Matejecs, Zs. Phys., **1**, 595 (1958).

Б. И. ПЛЮХИН

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАМЕНИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 30 X 1959)

Согласно экспериментальным данным, часто используемые при температурных измерениях законы Вина, Стефана — Больцмана и др. далеко не всегда соблюдаются в условиях пламени (¹⁻⁵). Теоретические рассмотрения вопроса в основном ограничиваются общими положениями относительно черноты пламени (⁶⁻¹¹).

Проведем расчет для конкретной, узко очерченной модели:

1) К пламени применим принцип «точечно-мгновенного» равновесия, т. е. в каждой «точке» пламени для ее «мгновенной» температуры $T(x, y, z, t)$ соблюдается гиббсовское распределение молекул, атомов и электронов в газе (и электронов внутри твердых неорганических частиц, присутствующих в пламени), а следовательно, и закон Кирхгофа — Планка

$$B_\nu(x, y, z, t) \equiv \frac{\eta_\nu(x, y, z, t)}{\alpha_\nu(x, y, z, t)} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT(x, y, z, t)}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (1)$$

где η_ν и α_ν — массовые коэффициенты излучательной и поглощательной способности среды; h — постоянная Планка; ν — частота; c — скорость света; k — постоянная Больцмана.

2) Пламя рассматривается как некий континуум с плотностью $\rho(x, y, z, t)$, и используется уравнение лучистого переноса без учета рассеяния света

$$dI_\nu/d\tau_\nu = B_\nu - I_\nu, \quad (2)$$

где I_ν — интенсивность монохроматического излучения; $\tau_\nu = \int \alpha_\nu \rho ds$ — оптический путь луча; s — геометрический путь луча.

3) Концентрация твердых неорганических частиц в пламени мала, и плотность континуума подчиняется уравнению Клайперона

$$P(t) M(x, y, z, t) = \rho(x, y, z, t) RT(x, y, z, t), \quad (3)$$

где P — давление; M — молекулярный вес среды; R — газовая постоянная.

Если каждая компонента газовой смеси посылает свое собственное излучение (например, CO_2 и H_2O), то, очевидно, уравнения (1), (2) и (3) для каждой компоненты выписываются отдельно, и в дальнейших формулах давление P означает парциальное давление данной компоненты, а M — ее молекулярный вес.

4) Для пламени физически оправдано усреднение по частоте величин α_ν и τ_ν (например, $\lg \frac{\alpha_{\nu\max}}{\alpha_{\nu\min}} \leq 1$, по данным В. М. Мальцева и П. Ф. Похила).

5) Величины η_ν , α_ν , T , ρ и M изменяются в пределах исследуемого участка пламени не очень сильно, и для характеристики последнего в целом физически оправдано их усреднение по координатам.

Первое ограничение, являясь наиболее принципиальным и жестким, выполняется не для всех пламен. Оно означает, что соблюдаются неравенства $\tau_p \sim \tau_{\text{изл}} \ll \delta t \ll \tau_{\text{возм}}$, $l_p \ll \delta x$, δy , $\delta z \ll l_{\text{изм}}$, где τ_p — время установления равновесного распределения частиц (молекул, атомов и электро-

ов); $\tau_{\text{изл}}$ — время установления равновесного излучения; $\tau_{\text{возм}}$ — характерное время возмущающих процессов (химические реакции, высвечивание т. д.); l_p — длина свободного пробега частиц; $l_{\text{изм}}$ — характерная длина заметного изменения температуры. Другими словами, в каждом объеме $V = \delta x \delta y \delta z$ за каждый отрезок времени δt вполне успевает установиться локально-временное равновесие, ибо в фазовой подсистеме $(\delta V, \delta t)$ уже применимы статистические законы и соблюдается гиббсовское распределение частиц по энергиям, но еще не сказывается влияние возмущающих факторов и градиента температуры. Указанные неравенства означают квазизамкнутость фазовой подсистемы $(\delta V, \delta t)$, когда химическая и лучистая неравновесность всей системы слабо влияет на поведение подсистемы, т. е. число актов соударений между частицами без химических превращений и излучения или поглощения света много больше числа актов химических превращений и числа актов излучения и поглощения света. Однако для математической обработки удобнее перейти к пределу $\delta V, \delta t \rightarrow 0$, как если бы осуществлялось точечно-мгновенное равновесие.

В отсутствие внешних источников света решение уравнения (2) имеет вид $I_\nu = \varepsilon_\nu \bar{B}_\nu$, $\varepsilon_\nu = 1 - \exp(-\tau_\nu)$, где ε_ν — селективная степень черноты пламени.

Оптический путь τ_ν , согласно (3), равен

$$\tau_\nu = \int \alpha_\nu \rho ds = \int \alpha_\nu \left(\frac{PM}{RT} \right) ds = \frac{\bar{\alpha}_\nu P \bar{M} s}{R \bar{T}},$$

т. е.

$$\varepsilon_\nu = 1 - \exp \left(- \frac{\bar{\alpha}_\nu P \bar{M} s}{R \bar{T}} \right), \quad (4)$$

$$I_\nu = \left[1 - \exp \left(- \frac{\bar{\alpha}_\nu P \bar{M} s}{R \bar{T}} \right) \right] \frac{2h\nu^3}{c^2} \left[\exp \left(\frac{h\nu}{k\bar{T}} \right) - 1 \right]^{-1}$$

здесь и далее черта сверху означает усреднение величины по координатам).

Длина волны λ_m максимума интенсивности в спектральном распределении света пламени определяется из условия

$$\frac{dI_\lambda}{d\lambda} = \left[\frac{d}{d\lambda} \left(\frac{I_\nu d\nu}{d\lambda} \right) \right] = 0. \quad (5)$$

Используя (4) и (5), получим ($\theta = k\bar{T}/h\nu = k\lambda\bar{T}/hc$)

$$\frac{\exp \tau_{\lambda_m} - 1}{\tau_{\lambda_m}} = \frac{\theta_m^2 [1 - \exp(-1/\theta_m)]}{5\theta_m [1 - \exp(-1/\theta_m)] - 1} \frac{1}{\tau_{\lambda_m}} \left(\frac{\partial \tau_{\lambda_m}}{\partial \theta} \right)_{\lambda_m} \quad (6)$$

или

$$\lambda_m \bar{T} = \frac{hc}{k} \theta_m (\tau_{\lambda_m}) = f \left(\frac{\bar{\alpha}_{\lambda_m} P \bar{M} s}{R \bar{T}} \right),$$

т. е. для пламени произведение $\lambda_m T$ не постоянная величина, а функция условий эксперимента. Чтобы определить ее аналитически, нужно знать зависимость $\tau_\lambda(\theta)$, которая для различных газов различна. Так, для газов с водородоподобными атомами, согласно квантово-механической модели (¹²), $\tau_\lambda \sim \theta^3 [1 - \exp(-1/\theta)]$.

Отсюда получим функцию $\theta_m(\tau_{\lambda_m})$, определяемую трансцендентным уравнением

$$\frac{\exp \tau_{\lambda_m} - 1}{\tau_{\lambda_m}} = \frac{(3\theta_m + 1) [1 - \exp(-1/\theta_m)] - 1}{5\theta_m [1 - \exp(-1/\theta_m)] - 1}. \quad (7)$$

Решение уравнения (7) можно протабулировать:

τ_{λ_m}	0,000	0,500	1,000	1,500	2,000	2,500	3,000	3,500	4,000	4,500	5,00	∞
$\theta(\tau_{\lambda_m})$	0,500	0,378	0,313	0,247	0,250	0,234	0,223	0,216	0,211	0,208	0,206	0,201
$\lambda_m \bar{T}$	0,715	0,541	0,448	0,392	0,358	0,335	0,319	0,309	0,302	0,298	0,295	0,288

Выразим аналитически два предельных случая:

1) Оптически неплотное пламя ($\tau_{\lambda_m} \ll 1$):

$$\lambda_m \bar{T} = \left(0,715 - 0,961 \frac{\bar{\alpha}_{\lambda_m} P \bar{M} s}{R \bar{T}} \right) \text{ см} \cdot \text{град.} \quad (8)$$

Использование закона Вина привело бы к занижению измеряемой температуры в $\sim 2,5$ раза. Однако формула (8) справедлива, если спектр сохраняется непрерывным. Фактически спектры для оптически неплотных пламен в большинстве случаев имеют линейчато-полосатую структуру, т. е. наблюдается серия не подчиняющихся закону Вина характеристических длин волн λ_{max} , где распределение интенсивности света имеет соответствующие максимумы.

2) Оптически плотное пламя ($\tau_{\lambda_m} \gg 1$):

$$\lambda_m \bar{T} = \left[0,288 + 0,171 \frac{\bar{\alpha}_{\lambda_m} P \bar{M} s}{R \bar{T}} \exp \left(- \frac{\bar{\alpha}_{\lambda_m} P \bar{M} s}{R \bar{T}} \right) \right] \text{ см} \cdot \text{град.} \quad (9)$$

Закон Вина соблюдается лишь в предельном случае оптически плотного пламени $\lambda_m \bar{T} \rightarrow 0,288 \text{ см} \cdot \text{град}$ при $\tau_{\lambda_m} \rightarrow \infty$.

Для газов с неводородоподобными атомами формулы (7), (8) и (9) несколько сложнее, но их принципиальный характер сохраняется:

$$\lambda_m \bar{T} = f_1(\theta_m) + f_2(\theta_m) \frac{\bar{\alpha}_{\lambda_m} P \bar{M} s}{R \bar{T}} \left[\exp \left(\frac{\bar{\alpha}_{\lambda_m} P \bar{M} s}{R \bar{T}} \right) - 1 \right]^{-1}.$$

Так, для более общей зависимости $\tau_{\lambda} \sim \theta^{\beta} [1 - \exp(-1/\theta)]$, где $\beta = \text{const} \leq 0$, а $[1 - \exp(-1/\theta)]$ — роусселандовский множитель, отражающий эйнштейновское отрицательное поглощение света, получим табулируемую функцию $\theta_m(\tau_{\lambda_m}, \beta)$, удовлетворяющую уравнению

$$\frac{\exp \tau_{\lambda_m} - 1}{\tau_{\lambda_m}} = \frac{(\beta \theta_m + 1) [1 - \exp(-1/\theta_m)] - 1}{5 \theta_m [1 - \exp(-1/\theta_m)] - 1}. \quad (10)$$

Отсюда следуют два предельных случая:

1) Для $\tau_{\lambda_m} \ll 1$

$$\lambda_m \bar{T} = \frac{hc}{k} \theta_m = \frac{1,43}{5 - \beta} \left[1 - \left(\frac{5}{5 - \beta} - \frac{1}{1 - \exp(\beta - 5)} \right) \frac{\bar{\alpha}_{\lambda_m} P \bar{M} s}{R \bar{T}} \right] \text{ см} \cdot \text{град.}$$

2) Для $\tau_{\lambda_m} \gg 1$

$$\begin{aligned} \lambda_m \bar{T} &= \frac{hc}{k} \theta_m = \\ &= \left[0,288 + (\beta \cdot 0,0576 - 0,0020) \frac{\bar{\alpha}_{\lambda_m} P \bar{M} s}{R \bar{T}} \exp \left(- \frac{\bar{\alpha}_{\lambda_m} P \bar{M} s}{R \bar{T}} \right) \right] \text{ см} \cdot \text{град.} \end{aligned}$$

Далее поток монохроматического излучения пламени $H_\nu = \int_{\Omega} I_\nu d\Omega$, где Ω — телесный угол. При измерениях температуры пламени обычно используются узкоапертурные пучки света, т. е.

$$H_\nu \simeq I_\nu \Delta\Omega = \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}_\nu P \bar{M}s}{R\bar{T}}\right) \right] \frac{2h\nu^3}{c^2} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \Delta\Omega. \quad (11)$$

Усреднив по частоте селективную степень черноты пламени, для полного потока излучения получим

$$H = \int_0^\infty H_\nu d\nu = \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} P \bar{M}s}{R\bar{T}}\right) \right] \frac{\Delta\Omega}{\pi} \sigma T^4, \quad (12)$$

где σ — постоянная Стефана — Больцмана.

Логарифмический температурный коэффициент равен

$$a_T = \frac{\partial \ln H}{\partial \ln \bar{T}} = 4 - \frac{\bar{\alpha} P \bar{M}s}{R\bar{T}} \left[\exp\left(\frac{\bar{\alpha} P \bar{M}s}{R\bar{T}}\right) - 1 \right]^{-1} = 4 - a.$$

Аналогично остальные логарифмические коэффициенты равны

$$a = \frac{\partial \ln H}{\partial \ln \bar{\alpha}} = \frac{\partial \ln H}{\partial \ln P} = \frac{\partial \ln H}{\partial \ln \bar{M}} = \frac{\partial \ln H}{\partial \ln s} = \frac{\bar{\alpha} P \bar{M}s}{R\bar{T}} \left[\exp\left(\frac{\bar{\alpha} P \bar{M}s}{R\bar{T}}\right) - 1 \right]^{-1}.$$

Таким образом, в предельном случае оптически плотного пламени влияние давления, структуры и геометрии пламени окончательно выключается и соблюдается закон Стефана — Больцмана.

В литературе обычно приводятся эмпирические формулы Шака (^{1,2}) со степенными зависимостями $H = \text{const} \cdot P^a P_s^a s^a T^{a_T}$, где a_P , a_s и a_T — эмпирически подбираемые величины, постоянные в узком интервале условий (P , s , \bar{T}). Так, для потока излучения CO_2 и паров H_2O при $\bar{T} \simeq 700 - 800^\circ\text{K}$ Шак, к сожалению исследовавший влияние не всех параметров, подобрал зависимости: 1) для CO_2 $H \simeq 3,5 (Ps)^{0,33} \left(\frac{T}{100}\right)^{3,5} \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2\text{час}}$; 2) для H_2O $H \simeq 3,5 P^{0,80} s^{0,60} \left(\frac{T}{100}\right)^3 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2\text{час}}$. Как показано выше, зависимости хорошо согласуются с формулой (12).

Отклонения от закона Стефана — Больцмана в условиях оптически неплотного пламени вносят существенные поправки в формулы, используемые при определении радиационной, яркостной и цветовой температур пламени.

Выражаю глубокую признательность П. Ф. Похилу, А. Д. Марголину, С. С. Новикову, В. С. Трофимову за интерес к работе и дискуссии.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
30 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Schack, Naturwiss., 15, 91 (1927). ² A. Schack, Arch. Eisenhüttenwes., 13, 241 (1939). ³ H. C. Hottel, V. C. Smith, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 57, 463 (1935). ⁴ H. C. Hottel, H. G. Mangelsdorf, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 31, 517 (1935). ⁵ E. Eckert, Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 813, 387 (1937). ⁶ H. Schwi edessen, Arch. Eisenhüttenwes., 14, 9 (1940). ⁷ K. Rummel, Stahl u. Eisen, 61, 364 (1941). ⁸ M. Jakob, Proc. Phys. Soc. London, 59, 726 (1947). ⁹ Э. Р. Эккерт, Введение в теорию тепло- и массообмена, М.—Л., 1957. ¹⁰ Р. Ч. Л. Босворт, Процессы теплового переноса, М., 1957. ¹¹ Г. Гребер, С. Эрк, У. Григуль, Основы учения о теплообмене, ИЛ, 1958. ¹² D. H. Menzel, C. L. Rekeris M. N., 96, 77 (1936).

Г. А. СКУРИДИН и К. П. СТАНЮКОВИЧ

ДВИЖЕНИЕ ПРОВОДЯЩЕЙ ПЛАЗМЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОРШНЯ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 XI 1959)

В работе ⁽¹⁾ было показано, что приближенное (асимптотическое) одноразмерное движение плазмы описывается соотношениями (при $t \geq 0$)

$$H = A_0(t) \exp \left[\frac{x^2}{2} + \frac{\alpha}{B} xT \right] \left\{ \frac{x + \frac{\alpha}{B} T}{4\alpha t + \beta} \cos \omega \left(\frac{B}{\alpha} x + T \right) - \frac{B\omega}{\alpha} \sin \omega \left(\frac{B}{\alpha} x + T \right) \right\}; \quad (1)$$

$$\rho = \sqrt{4\alpha t + \beta} \Phi(z); \quad (2)$$

$$P + \frac{H^2}{8\pi} = P_0(t) - \int \rho(u_t + uu_x) dx. \quad (3)$$

При этом скорость газа определяется из уравнения

$$u(x, t) = 2x \frac{x + \frac{\alpha}{B} T}{4\alpha t + \beta} - \frac{\alpha}{B} \dot{T}. \quad (4)$$

Входящие в (1) — (4) величины имеют вид: $B = \text{const}$; $\beta = \text{const} < 0$; $\alpha = \omega \sqrt{x}$, где ω — частота; $T(t)$ и $A_0(t)$ — произвольные функции времени.

Произвольную функцию $T(t)$ можно определить, вводя какое-либо условие для u , например, если стенка движется по закону $x = \phi(t)$. Тогда

$$T = \sqrt{4\alpha t + \beta} \left\{ \text{const} + \frac{B}{\alpha} \int \left[\frac{2x\phi}{4\alpha t + \beta} - \dot{\phi} \right] \frac{dt}{\sqrt{4\alpha t + \beta}} \right\}. \quad (5)$$

Произвольные функции $\Phi(z)$, где

$$z = \frac{x}{\sqrt{4\alpha t + \beta}} + \int \left[\frac{2x\phi}{4\alpha t + \beta} - \dot{\phi} \right] \frac{dt}{\sqrt{4\alpha t + \beta}}, \quad (6)$$

и $A_0(t)$ определяются из граничных условий.

В качестве применения полученных общих соотношений рассмотрим следующую задачу: пусть проводящая среда (плазма) движется в трубе под действием поршня, при этом закон движения поршня имеет вид

$$x_{\text{п}} = \frac{at^2}{2} \equiv \phi(t). \quad (7)$$

Тогда из (4) имеем

$$u_{\text{п}}(t) = at \equiv \dot{\phi}(t). \quad (8)$$

Перед поршнем через некоторое время возникает ударная волна. При достаточно большом значении a ударная волна возникает почти сразу и вблизи начала координат, поскольку момент времени образования ударной волны t_y и место ее образования x_y определяются известными формулами ⁽²⁾

$$t_y = \frac{2c_0}{(k+1)a}, \quad x_y = \frac{2c_0^2}{(k+1)a},$$

где c_0 — скорость звука в среде.

Мы будем пренебрегать областью движения среды до образования сильной ударной волны, поскольку она мала и не имеет существенного значения.

Переходим к определению входящих в (1) — (4) величин. Определим прежде всего $T(t)$. Из (5) с учетом (7), (8) получим

$$T(t) = \sqrt{4xt + \beta} \cdot \text{const} - \frac{Bat^2}{2a}.$$

Так как при $t = 0$ $T = 0$, то окончательно

$$T(t) = -\frac{B}{a} \phi(t) = -\frac{Bat^2}{2a}. \quad (9)$$

При этом

$$u(x, t) = \frac{2x}{4xt + \beta} \left(x - \frac{at^2}{2} \right) + at; \quad (10)$$

$$z = \frac{x - at^2/2}{\sqrt{4xt + \beta}}. \quad (11)$$

После этого на фронте сильной ударной волны имеем ⁽³⁾

$$D_y = \frac{dx}{dt} = \frac{k+1}{2} u = \frac{(k+1)x}{4xt + \beta} \left(x - \frac{at^2}{2} \right) + \frac{k+1}{2} at.$$

Интегрируя, получим закон движения фронта сильной ударной волны

$$x = (4xt + \beta)^{(k+1)/4} \left[\text{const} + \frac{k+1}{2} a \int \left(t - \frac{x t^2}{4xt + \beta} \right) (4xt + \beta)^{-(k+1)/4} dt \right].$$

Так как при $t = 0$ $x = 0$, окончательно получим:

$$x(t) = \frac{a}{2(7-k)(3-k)} \left\{ \frac{(k-1)\beta^2}{x^2} \left(\left[\frac{4xt + \beta}{\beta} \right]^{(k+1)/4} - 1 \right) + \right. \\ \left. + (k+1)t \left[3t(3-k) - \frac{(k-1)\beta}{x} \right] \right\}. \quad (12)$$

Разлагая величину $\left(1 + \frac{4xt}{\beta} \right)^{(k+1)/4}$ в ряд и сохраняя члены только первого порядка малости по xt/β , что при $x \ll 1$ достаточно для нашего решения, найдем

$$x(t) = \frac{k+1}{4} at^2 + \frac{(k^2-1)kat^3}{12\beta}. \quad (13)$$

Это выражение и будет достаточно точно давать закон движения фронта ударной волны, при этом скорость фронта волны будет

$$D_y = \frac{k+1}{2} at + \frac{(k^2-1)}{4\beta} kat^2, \quad (14)$$

а скорость течения газа за фронтом волны

$$u_{\pi}(x, t) = at + \frac{(k-1)kat^2}{2\beta}. \quad (15)$$

Определим теперь $\Phi(z)$, исходя из условия

$$\rho = \rho_{\pi} = \frac{k+1}{k-1} \rho_0.$$

Тогда из (2)

$$\Phi(z) = \frac{k+1}{k-1} \frac{\rho_0}{\sqrt{4\kappa t + \beta}}.$$

причем с учетом (13)

$$z = \frac{at^2(k-1)}{4\sqrt{4\kappa t + \beta}} \left[1 + \frac{(k+1)}{3\beta} \kappa t \right]. \quad (16)$$

Из (16) находим $t = t_0(z)$. Таким образом:

$$\Phi(z) = \frac{k+1}{k-1} \frac{\rho_0}{\sqrt{4\kappa t_0(z) + \beta}}.$$

Окончательно получим

$$\rho = \frac{k+1}{k-1} \sqrt{\frac{4\kappa t + \beta}{4\kappa t_0(z) + \beta}} \rho_0. \quad (17)$$

Переходим к определению $P_0(t)$. Поскольку на фронте ударной волны ⁽³⁾

$$P + \frac{H^2}{8\pi} = \frac{2\rho_0 D_y^2}{k+1} = \frac{2\rho_0}{k+1} \left[\frac{k+1}{2} at + \frac{k^2-1}{4} \frac{\kappa at^2}{\beta} \right]^2 = \frac{k+1}{2} \rho_0 a^2 t^2 \left[1 + \frac{k-1}{2} \frac{\kappa t}{\beta} \right]^2, \quad (18)$$

то

$$P_0(t) = \frac{k+1}{2} \rho_0 a^2 t^2 \left(1 + \frac{k-1}{2} \frac{\kappa t}{\beta} \right) + \int (u_t + uu_x) \rho dx.$$

Последний интеграл нужно вычислить в общем виде и затем подставить значение x на фронте ударной волны. Это дает:

$$P + \frac{H^2}{8\pi} = \frac{k+1}{2} \rho_0 a^2 t^2 \left(1 + \frac{k-1}{2} \frac{\kappa t}{\beta} \right) + \frac{k+1}{k-1} \rho_0 \int_x^{\tilde{x}} \sqrt{\frac{4\kappa t + \beta}{4\kappa t_0(z) + \beta}} \left(a - \frac{4\kappa^2(x - at^2/2)}{(4\kappa t + \beta)^2} \right) dx, \quad (19)$$

где $\tilde{x} = \frac{k+1}{4} at^2 + \frac{k^2-1}{12} \frac{\kappa at^3}{\beta}$, причем верхний предел соответствует значению $x = \tilde{x}$, которое выбирается при вычислении $P_0(t)$.

Остается определить в уравнении (1) $A_0(t)$, чем будет полностью определена функция $H = H(x, t)$. Поскольку на поршне $P_n = H^2/8\pi$, то, исходя из уравнения (19), мы получим, что

$$\frac{H^2}{4\pi} \equiv \eta_1(t), \quad (20)$$

где $\eta_1(t)$ — известная функция времени t . С другой стороны, подставляя в (1) значение $x = at^2/2$, мы получим

$$H = A_0(t) \eta_2(t), \quad (21)$$

где $\eta_2(t)$ — также известная функция времени t . Сравнивая (20) и (21), найдем, что

$$A_0(t) = \frac{2\sqrt{\pi\eta_1}}{\eta_2} = 2\sqrt{\pi\eta^*}(t). \quad (22)$$

Таким образом поставленная задача отыскания всех параметров, определяющих движение проводящей плазмы под действием поршня, решена.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР

Поступило
22 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Скуридин, К. П. Станюкович, ДАН, 130, № 6 (1960). ² К. П. Станюкович, Неустановившиеся движения сплошных сред, 1955, § 23. ³ Ф. А. Баум, С. А. Каплан, К. П. Станюкович, Введение в космическую газодинамику, М., 1958.

А. А. СОКОЛОВ

ПАРАДОКС ЧАСОВ ПРИ ДВИЖЕНИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 20 XI 1959)

Как известно, для того чтобы проанализировать парадокс часов, необходимо потребовать, чтобы частица или на всем пути или хотя бы на отдельных его участках двигалась с ускорением. Это можно сделать, например, рассматривая движение по общей теории относительности (¹, ²). С другой стороны, оставаясь в рамках специальной теории относительности, мы можем ускоренное движение отрицательно заряженной частицы, например электрона в электромагнитном поле, описывать релятивистски инвариантным уравнением (см., например, (³)):

$$m_0 \ddot{x}_\mu = -\frac{e}{c} \dot{x}_\nu H_{\mu\nu}, \quad (1)$$

где четырехмерная координата $x_\mu = r, ict$, а магнитное поле \mathbf{H} и электрическое поле \mathbf{E} связаны с тензором $H_{\mu\nu}$ соотношениями $H_z = H_{12}$, $iE_x = H_{41}$ и т. д. В уравнении (1) точкой обозначены производные по собственному времени s . Следует также заметить, что в этом уравнении мы пренебрегли реакцией излучения.

Используем уравнение (1) для исследования парадокса часов при релятивистском движении заряженной частицы в бетатроне. Для этого в плоскости $z = 0$ выберем магнитное поле в виде (см., например, (⁴))

$$H_x = H_y = 0, \quad (2)$$

$$H_z(r, t) = F(t) \left[r^{-q} + \pi \frac{1-q}{2-q} R^{2-q} \delta(x) \delta(y) \right]. \quad (3)$$

Для того чтобы движение было устойчивым, необходимо, чтобы показатель спада магнитного поля лежал в пределах $0 < q < 1$. Второй член в скобках в правой части равенства (2) добавлен для того, чтобы на равновесной орбите ($z = 0$, $r = R$) выполнялось условие Видероз ($H = \frac{1}{2} \dot{H}$). Тогда если в начальный момент времени покоящийся электрон находится на равновесной орбите, то при произвольном увеличении со временем магнитного поля, т. е. функции $F(t)$, электрон будет двигаться по равновесной орбите*.

Как видно из (3), значение магнитного поля на равновесной орбите равно

$$H_z(R, t) = F(t) R^{-q}. \quad (4)$$

Поскольку H_z зависит от времени, то, наряду с магнитным полем, должно появиться еще и электрическое поле, которое будет ускорять вращение электрона.

* Если начальная скорость отлична от нуля, то мы всегда можем подобрать такое начальное магнитное поле, которое удержит частицу на равновесной орбите. Важно при этом, чтобы скорость была направлена по касательной и начальное r равнялось R .

При помощи уравнений Максвелла легко показать, что значение составляющих электрического поля на равновесной орбите будет определяться соотношениями

$$E_z = 0, \quad E_x = \frac{yR^{-q}}{c} F'(t), \quad E_y = -\frac{xR^{-q}}{c} F'(t), \quad (5)$$

где штрихом обозначены производные по времени t .

Подставляя (4) и (5) в (1) и производя замену $x + iy = re^{i\varphi}$, где φ — полярный угол, мы найдем при начальных условиях $z = 0, \dot{\varphi} = 0, r = R$ следующие уравнения, описывающие движение электрона;

$$\dot{\varphi} = \frac{cH}{m_0 c}; \quad (6)$$

$$r = R = \text{const}, \quad z = 0; \quad (7)$$

$$\dot{t} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (8)$$

где β — скорость движения электрона. Поскольку уравнение (8) является следствием всех четырех уравнений (1), то случай $\mu = 4$ учитывается в нем автоматически.

Из уравнения (8) находим

$$s - s_0 = \int_{t_0}^t \sqrt{1 - \beta^2} dt. \quad (9)$$

Далее, подставляя сюда значение величины β , которая может быть найдена из равенства

$$\dot{\varphi} = \frac{c}{R} \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (10)$$

и соотношения (6), получаем:

$$s - s_0 = \int_{t_0}^t \frac{dt}{\sqrt{(eRH/m_0 c^2)^2 + 1}}. \quad (11)$$

Отсюда видно, что если магнитное поле постоянно ($F = \text{const}$), то собственное время s и время наблюдателя t будут связаны известным из теории относительности (для движения с постоянной скоростью) соотношением

$$s = \sqrt{1 - \beta^2} t. \quad (12)$$

Если же магнитное поле будет увеличиваться по линейному закону $F = Bt$, то

$$s = \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha t + \sqrt{1 + \alpha^2 t^2}), \quad (13)$$

где

$$\alpha = \frac{eR^{1-q}}{m_0 c^2} B. \quad (14)$$

При выводе формул (12) и (13) мы положим, что в начале движения $s_0 = t_0 = 0$.

Разрешая уравнение (13) относительно величины t , получаем

$$t = \frac{1}{\alpha} \text{sh } \alpha s. \quad (15)$$

Принимая во внимание, что величина αt связана с мгновенной скоростью соотношением

$$\alpha t = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (16)$$

мы можем выражение (13) представить в виде:

$$s = \frac{t}{\beta} \sqrt{1 - \beta^2} \ln \frac{1 + \beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} > t \sqrt{1 - \beta^2}. \quad (17)$$

Последнее выражение представляет собой обобщение формулы (12) на случай движения частицы с переменной скоростью, соответствующей возрастанию магнитного поля пропорционально времени.

Выберем магнитное поле таким образом, чтобы оно ускорило покоящийся вначале электрон ($\beta_0 = 0$) до некоторой максимальной скорости β_1 :

$$F(t) = Bt, \quad 0 \leq t \leq t_1, \quad (18a)$$

затем в течение времени t_2 поддерживало это равномерное вращение:

$$F(t) = Bt_1 = \text{const}, \quad t_1 \leq t \leq t_1 + t_2, \quad (18б)$$

и, наконец, в течение времени $t_3 = t_1$ вновь остановило бы эту частицу:

$$F(t) = B(2t_1 + t_2 - t), \quad t_1 + t_2 \leq t \leq t_1 + t_2 + t_3. \quad (18в)$$

Подставляя эти значения $F(t)$ в формулу (11) и учитывая при этом решения (12) и (13), мы найдем следующие соотношения между соответствующими значениями для собственного времени и времени наблюдения:

$$S = s_1 + s_2 + s_3 = \frac{2t_1 \sqrt{1 - \beta_1^2}}{\beta_1} \ln \frac{1 + \beta_1}{\sqrt{1 - \beta_1^2}} + t_2 \sqrt{1 - \beta_1^2}. \quad (19)$$

В слабо релятивистском случае ($\beta_1^2 \ll 1$) последнее выражение может быть представлено в виде:

$$S = 2t_1(1 - \frac{1}{6}\beta_1^2) + t_2(1 - \frac{1}{2}\beta_1^2). \quad (20)$$

В другом ультрарелятивистском случае ($1 - \beta_1^2 \ll 1$) мы будем иметь:

$$S = 2t_1 \sqrt{1 - \beta_1^2} \ln \frac{2}{\sqrt{1 - \beta_1^2}} + t_2 \sqrt{1 - \beta_1^2}. \quad (21)$$

Однако следует при этом иметь в виду, что в крайнем ультрарелятивистском случае необходимо учитывать еще силу трения, поскольку при этом должны стать заметными потери энергии на излучение⁽⁵⁾.

Мы можем, наоборот, найти общее время движения частицы относительно наблюдателя ($T = t_1 + t_2 + t_3$) как функцию собственного времени:

$$T = \frac{2}{\alpha} \text{sh } \alpha s_1 + \frac{s_2}{\sqrt{1 - \beta_1^2}}. \quad (22)$$

Полученные формулы для изменения времени, кроме выяснения некоторых общих вопросов, связанных, например, с парадоксом часов (поскольку мы всегда можем сформулировать задачу таким образом, что в начальный и конечный моменты времени частица будет покоиться, тогда как $S < T$), могут быть проверены непосредственно экспериментально при исследовании, например, изменения времени жизни спонтанно распадающихся заряженных частиц (например, μ - или π -мезонов).

Особый интерес здесь должно представить исследование вероятности распада частиц, движущихся с релятивистской, но переменной скоростью.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Born, Phys. Blätter, **14**, 207 (1957); Усп. физ. наук, **69**, 105 (1959). ² С. В. Leffert, Т. М. Donahue, Am. J. Phys., **26**, 515 (1958); Усп. физ. наук, **69**, 111 (1959). ³ Д. Д. Иваненко, А. А. Соколов, Классическая теория поля, 1951, стр. 238. ⁴ А. А. Соколов, И. М. Тернов, Г. М. Страховский, ЖЭТФ, **31**, 439 (1956). ⁵ Д. Д. Иваненко, А. А. Соколов, ДАН, **59**, 1551 (1948); А. А. Соколов, Введение в квантовую электродинамику, М., 1958, стр. 176.

В. П. ДОКУЧАЕВ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РАЗРЯД ПРИ ПРОЛЕТЕ МЕТЕОРОВ В АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 22 X 1959)

Известно, что полет метеоров в атмосфере Земли сопровождается разнообразными электромагнитными явлениями ⁽¹⁾. Помимо интенсивного оптического излучения, наблюдалось собственное радиоизлучение ионизированных метеорных следов на длинных и средних волнах ^(2,3). При пролете ярких болидов и метеоритов отмечались отклонения магнитной стрелки компаса. На некоторых фотографиях крупных метеоров можно заметить светящийся ореол вокруг летящей частицы. В зоне полярных сияний прохождение метеоров приводит к «зажиганию» видимого сияния. Возможно, что обычные метеоры участвуют в создании микропульсаций магнитного поля Земли ⁽⁴⁾.

Перечисленные экспериментальные факты можно объяснить электрическим разрядом в газе, возникающим при пролете метеоров в верхних слоях атмосферы Земли.

Однако для его осуществления нужен механизм, объясняющий возникновение достаточно сильных электрических полей с напряженностью E , превышающей пробивное значение $E_{пр}$.

Газовый разряд в ионосфере в применении к полярным сияниям рассматривался А. И. Лебединским ^(5,6) и Вульфом в применении к собственному свечению ночного неба ⁽⁷⁾. В этих работах считалось, что газовый разряд осуществляется в индукционных электрических полях. Сильное индукционное поле возникает в зоне полярных сияний в результате движения быстрых корпускул солнечного происхождения поперек силовых линий геомагнитного поля. Вульф интересовался высотами ~ 200 км, где напряженность пробоя невелика. В метеорной области высот 80—120 км однородные электрические поля не превышают пробивного значения. Электрическое поле Земли быстро убывает по направлению вверх от земной поверхности и на указанных высотах не превосходит 10^{-7} в/см. Индукционное электрическое поле E_i создается в этой области за счет ветровых полей и определяется формулой ^(8,9)

$$E_i = \frac{1}{c} [VH_0], \quad (1)$$

где V — скорость среды; H_0 — магнитное поле Земли. Принимая $V = 100$ м/сек, $H_0 = 0,3$ гс, получим $E = 3 \cdot 10^{-5}$ в/см. В работе ⁽⁸⁾ показано, что вследствие поляризации E -слоя ионосферы образуется электрическое поле с напряженностью $E_p = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} E_i = 10^{-4}$ в/см, где σ_1 и σ_2 — соответственно поперечная и холловская электрические проводимости ⁽⁸⁾. Таким образом, в метеорной области имеются электрические поля индукции с напряженностью $E_0 = 10^{-5}$ в/см.

Прохождение метеором верхних слоев атмосферы сопровождается образованием сильно ионизированного следа, состоящего в основном из электронов и ионов метеорного вещества (метеорная плазма). Концентрация электронов в следе на несколько порядков превосходит концентрацию электронов в окружающей ее ионосферной плазме. Так, для метеора +5 звездной величины концентрация в начальный момент $N_0 \approx 10^9$ эл/см³, тогда как даже в максимуме E-слоя ионосферы на высоте 110 км $N_m \leq 2,5 \cdot 10^5$ эл/см³.

Ввиду этого можно считать, что метеорная частица оставляет за собой облако хорошо проводящего газа, окруженного газом со значительно меньшей проводимостью. Существенно, что это облако имеет форму сильно вытянутого сплошного цилиндра со средней длиной $l = 10$ км и радиусом $R = 5$ м. С другой стороны, известно, что всякий проводник, помещенный во внешнее электрическое поле E_0 , поляризуется и искажает топологию этого поля таким образом, что вблизи заостренных концов проводящего тела возникает усиленное неоднородное электрическое поле. Это обусловлено соответствующим распределением поляризационных зарядов на поверхности проводника.

Для того чтобы оценить эффект усиления электрического поля вблизи концов метеорного следа, аппроксимируем его сильно вытянутым эллипсоидом вращения; к этому приему прибегают в электростатике при расчете поля от заряженной нити конечных размеров (¹⁰). В случае, когда внешнее электрическое поле E_0 ориентировано вдоль большой оси проводящего эллипсоида вращения (ось следа), легко найти усиленное электрическое поле вблизи его вершин (¹⁰):

$$E_{\max} = \left(\frac{l}{r_t}\right)^2 \frac{E_0}{\lg(2l/r_t) - 1}, \quad (2)$$

где $r_t^2 = 4Dt + r_0^2$ — эффективный радиус следа (малая полуось эллипсоида); D — коэффициент диффузии; r_0 — начальный радиус следа.

Очевидно, что усиление поля E_0 , в котором движущийся метеор формирует свой ионизированный след, будет наиболее интенсивным в головной части следа, так как радиус начального участка за время полета увеличится вследствие диффузии и поле, в соответствии с формулой (2), уменьшится. Возьмем в качестве средних величин $r_t = 5$ м, $l = 10$ км, тогда усиленное поле в головной части следа будет $E_{\max} = 10^6 E_0 = 10$ в/см. Поле оказывается усиленным по всей длине эллипсоида, но наибольшее усиление происходит вблизи вершины в области размером $d = 0,1 l$. Следовательно, сильно вытянутая, иглообразная форма следа ведет к усилению в 10^6 раз слабого электрического поля окружающей среды. Степень усиления зависит от угла, под которым летит метеор по отношению к силовым линиям электрического поля E_0 : при полете поперек них усиление практически отсутствует. Легко проверить, что поверхностная сила $E^2/4\pi$, действующая со стороны усиленного поля на поверхностные поляризационные заряды, не превосходит парциального давления метеорной плазмы и не оказывает заметного механического воздействия на следы с электронной плотностью $N_0 \leq 10^{10}$ эл/см³.

Пробивное значение напряженности электрического поля, ведущее к возникновению электрического газового разряда, можно найти, воспользовавшись известным выражением (¹²)

$$E'_{\text{пр}} = \frac{Ap}{B + \lg(pd)}, \quad (3)$$

где p — давление газа в мм рт. ст.; d — длина разрядного промежутка в см; $A = 2,6 \cdot 10^3$ и $B = 0,68$ — постоянные, связанные с коэффициентами ионизации электронами и ионами (¹¹). На средней высоте метеорной области $h = 92,5$ км возьмем $p = 10^{-3}$ мм рт. ст. (¹³) и $d = 1$ км —

средний размер области усиленного поля. Подставляя эти значения в формулу (3), получим $E'_{\text{пр}} = 1$ в/см. Перпендикулярно к магнитному полю Земли напряженность пробоя возрастает:

$$E''_{\text{пр}} = \frac{\sigma_0}{\sigma_1} E'_{\text{пр}}, \quad (4)$$

где σ_0 и σ_1 — электропроводности соответственно вдоль и поперек геомагнитного поля ⁽⁹⁾. На высоте $h = 110$ км $E''_{\text{пр}} = 10$ в/см. Сопоставление напряженностей пробоя и усиленного поля в головной части метеорного следа указывает на возможность выполнения условий пробоя ⁽¹¹⁾. Таким образом, усиление электрического поля вблизи летящего метеора ведет к образованию одной из форм газового разряда.

На основании изложенного можно сделать вывод, что светящийся ореол, прилежащий к движущемуся метеору, возникает как следствие коронирования головной части ионизированного следа. Корона охватывает всю область неоднородного электрического поля и имеет диаметр порядка $1 \div 2$ км. Пролет ярких метеоров в случае сильных электрических полей может сопровождаться переходом от коронного разряда к искровому типа молнии. Развитие канала искрового разряда облегчается наличием проводящего цилиндрического следа, головная часть которого будет прорастать со скоростью $\sim 5 \div 10$ км/сек ⁽¹¹⁾, что приведет к завышению истинной скорости, наблюдаемой при помощи радиолокационных установок. Радиоизлучение как коронного, так и искрового разряда создаст помехи радиоприему на длинных волнах.

При искровом разряде значительно возрастает электрический ток вдоль следа, что может привести к микропульсациям магнитного поля Земли. Приведем приближенные оценки величины тока в случае электрического пробоя. Будем считать, что след распадается под действием процессов диффузии и рекомбинации. В этом случае концентрация метеорной плазмы определяется формулой ⁽¹⁴⁾

$$N(r, t) = \frac{Q}{\pi r_t^2 (1 + kQt)} e^{-r^2/r_t^2}, \quad (5)$$

где Q — начальная линейная плотность электронов, k — коэффициент рекомбинации. Плотность тока в отсутствие пробоя $j_0 = \Sigma E_0$, где проводимость $\Sigma = \sigma N(r, t)$. Полный ток I_0 через сечение следа легко найти, интегрируя j_0 по этому сечению:

$$I_0 = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r j_0(r, t) dr d\varphi = \frac{\sigma Q E_0}{1 + kQt}. \quad (6)$$

Согласно общей теории электрического разряда усиленный ток можно ориентировочно оценить по формуле $I \sim I_0 e^{\alpha d'}$, где α — коэффициент ионизации электрона, d' — эффективный разрядный промежуток. С учетом неоднородности электрического поля и связанного с ним пространственного заряда показатель экспоненты $\alpha d' = 8$. Следовательно, усиление тока происходит в 3000 раз. При $\sigma = 100$ см²/сек, $Q = 10^{13}$ эл/см, $E_0 = 10^{-5}$ в/см начальный ток $I_0 = 10^{-2}$ а тогда как усиленный достигает значения $I \sim 30$ а. Такой ток в состоянии обеспечить микровариации магнитного поля Земли $\Delta H_0 = 10^{-7}$ гс.

Приведенные расчеты остаются справедливыми для метеоритов, летящих в электрическом поле, которое близ поверхности Земли в ясную погоду имеет среднее значение $E_0 = 1$ в/см. Усиление поля в 10^4 раз в головной части метеоритного ионизированного облака также может превысить напряженность пробоя в тропосфере $E_{\text{пр}} = 3 \cdot 10^4$ в/см. Огни

льма и электрические разряды в виде молний, возникавшие при выпадении метеоритов, отмечались некоторыми наблюдателями (1).

Научно-исследовательский радиофизический институт
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
23 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. С. Астапович, Метеорные явления в атмосфере Земли, М., 1958. ² Ю. Н. Люстов, Бюлл. Всесоюз. Астрон.-геодез. общ., № 10, 37 (1951). ³ D. W. R. M c i n l e y, P. M. M i l l m a n, Proc. IRE, 37, 364 (1949). ⁴ А. Г. Калашников, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 6 (1952). ⁵ А. И. Лебединский, ДАН, 86, 913 (1952). ⁶ A. Y. L e b e d i n s k y, The Airglow and the Aurorae, 1955, p. 222—223. ⁷ O. R. W u l f, J. Geophys. Res., 58, 531 (1953). ⁸ D. F. M a r t i n, Phil. Trans., A246, 61 (1953). ⁹ В. П. Докучаев, Изв. АН СССР, сер. геофиз., 5, 783 (1959). ¹⁰ Я. И. Френкель, Электродинамика, М.—Л., 1935. ¹¹ Я. И. Френкель, Теория явлений атмосферного электричества, М.—Л., 1949. ¹² А. Энгель, М. Штенек, Физика и техника электрического разряда в газах, 1 и 2, М.—Л., 1935. ¹³ M. N i c o l e t, Proc. IRE, 47, 93 (1959). ¹⁴ О. В. Добровольский, Бюлл. Калининградской астрон. обсерв., № 1, 15 (1952).

В. Г. БРАВИНСКИЙ

О МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 VI 1959)

Изучению прочности неметаллических твердых тел посвящено много работ, основные выводы из которых можно свести к следующим положениям.

А. Сравнительно низкие значения технической прочности зависят в основном от наличия в материале микрон неоднородностей (дефектов структуры), создающих механически ослабленные места, по которым возникают перенапряжения. Главную роль при этом играют неоднородности, находящиеся на поверхности, так как они прежде всего подвержены адсорбционному воздействию окружающей среды (¹⁻⁴).

Б. Техническая прочность исследуемых образцов существенно зависит от величины их поверхности и возрастает с ее уменьшением. Однако и для образцов одних и тех же размеров наблюдается распределение значений механической прочности, что связано с наличием в образце неоднородностей (дефектов), различных по степени опасности (⁵⁻⁷).

В. Прочность (разрывное напряжение) является главной, но не единственной характеристикой разрушения материала под действием внешних сил. В процессе статических испытаний установлено, что при уменьшении разрушающей нагрузки время ее действия от начального момента до момента разрушения образца возрастает. Это явление, названное статической усталостью, объяснялось с различных точек зрения (^{8,9}).

Указанные положения были сформулированы в результате исследования прочности ряда кристаллических или аморфных тел. Однако в этом отношении оставался практически неисследованным целый класс материалов — окисных керамических материалов, играющих большую роль в современной технике. Эти материалы характерны тем, что включают как кристаллическую, так и аморфную (стекловидную) фазы. Изучение механических свойств таких материалов представляет значительный интерес.

Все окисные керамические материалы по их структуре можно схематически разделить на две группы. Материалы I группы состоят из мелких кристалликов тугоплавких окислов или их соединений, сцементированных тонкими прослойками стекла, образующими стекловидный остов — скелет. У материалов II группы все кристаллики в основном срослись между собой, и лишь пустоты между ними заполнены стеклом (скелет кристаллический — кристаллизационная структура) (⁹). Тем и другим материалам свойственна некоторая внутренняя пористость.

Для сопоставления материалов обеих групп нами были использованы в качестве объектов исследования «алюмосиликатная» керамика (¹⁰) (I группа) и «алюмооксидная» керамика (¹¹) (II группа), кристаллофаза которых в основном представлена α -корундом. Пористость обоих материалов по водопоглощению близка к нулю.

Исследовалась прочность на изгиб образцов в виде цилиндров диаметрами 4—14 мм, которые формовались методом горячего литья под давлением.

На рис. 1 приведены результаты испытания около 150 образцов алюмосиликатной и алюмооксидной керамики. В обоих случаях наблюдается рас-

пределение значений механической прочности. Абсолютные величины прочности на изгиб, существенно не отличающиеся от прочности на разрыв, лежат ниже теоретических значений критических напряжений для стекла (7) и окиси алюминия и

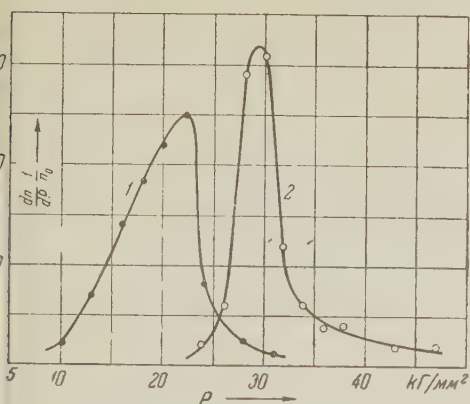


Рис. 1. Распределение значений прочности на изгиб для образцов алюмосиликатного (1) алюмооксидного (2) керамических материалов. $\frac{dn}{dP} \frac{1}{n_0}$ — относительное количество образцов, показавших данную прочность

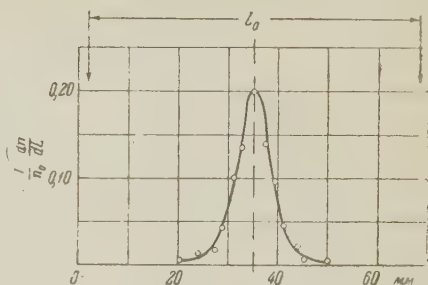


Рис. 2. Распределение числа мест разрушения для образцов алюмосиликатного (1) керамического (2) материала. $\frac{dn}{dL} \frac{1}{n_0}$ — относительное количество образцов, разрушение которых началось в данном месте; L_0 — расстояние между опорами

приближаются по порядку величины к значениям прочности тонких стеклянных нитей (3). Разрушение образца не всегда начиналось в средней точке, в которой действовали максимальные напряжения растяжения. На рис. 2 изображена кривая распределения числа мест разрыва по оси образца.

На рис. 3 приводятся данные по прочности образцов различных диаметров из алюмосиликатной и алюмооксидной керамики. Уменьшение величины поверхности образцов сопровождается увеличением их прочности и этот масштабный эффект ярко выражен даже в области больших размеров (4—14 мм). Аналогичный эффект наблюдается и при получении образцов диаметром 5 и 7 мм путем шлифовки 10-миллиметровых образцов. Однако первичное влияние сошлифовывания поверхностного слоя, не приводящее в нашем случае к уменьшению механической прочности образцов керамики, заслуживает быть отмеченным, так как механическое воздействие типа шлифования на свежеприготовленные образцы таких материалов, как каменная соль, слюда и стекло, в большинстве случаев приводило к снижению их механической прочности (3).

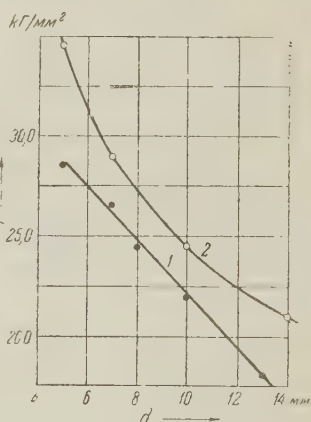


Рис. 3. Зависимость [прочности на изгиб от величины диаметра образцов алюмосиликатного (1) и алюмооксидного (2) керамических материалов

Исходя из результатов списанных опытов, а также анализируя видеозаписи образцов, можно заключить, что техническая прочность керамических материалов в основном определяется дефектами (неоднородностями), находящимися на поверхности образцов. Следует также учесть, что в керамических материалах имеется определенная внутренняя пористость. Так, в исследуемой алюмосиликатной керамике она составляет около 5%. Кроме пор, так же как и кристаллики, окутаны стеклом. Средний линейный размер пор, равный нескольким микронам, примерно совпадает с те-

ретически рассчитанной величиной микродефектов ⁽¹²⁾. Не исключена возможность, что часть пор имеет клиновидное сечение. Естественно, что такая пора, оказавшись на поверхности, будет представлять дефект с большой степенью опасности. Вероятно, этим можно объяснить тот факт, что обработка поверхности шлифованных и нешлифованных образцов алюмосиликатной керамики 20% спиртовым раствором плавиковой кислоты не привела к заметному увеличению их прочности, как это отмечали другие исследователи, проводившие аналогичные опыты со стеклянными нитями.

На рис. 4 приведена зависимость времени до разрушения от величины разрушающей нагрузки для образцов алюмосиликатной и алюмооксидной керамики. Характер зависимости тот же, что и для образцов стекла. Прямолинейный участок хорошо описывается известной формулой ⁽¹³⁾

$$\lg \tau = a - \gamma \lg P.$$

Однако значение коэффициента статической усталости, а также величина отношения начальной нагрузки P_0 к нагрузке, при которой нарушается прямолинейный ход зависимости, существенно меньше, чем у стекла.

Эти опыты показывают, что керамические материалы характеризуются ярко выраженной статической усталостью.

В целом, полученный экспериментальный материал дает основание полагать, что разрушение керамических материалов под действием приложенных напряжений начинается с неоднородностей, находящихся на

поверхности образцов, причем не исключена возможность, что такие неоднородности могут быть представлены и самими порами. Хрупкий излом керамических материалов должен характеризоваться технической прочностью и статической усталостью. При этом установлено, что керамические материалы с кристаллическим скелетом при более высокой механической прочности имеют более резко выраженное масштабное повышение прочности с уменьшением размеров образцов при менее резко выраженной усталости, чем у материалов со стекловидным скелетом, которые, однако, при повышении температуры дают явление пластичности и размягчения с резким понижением вязкости.

Пользуюсь случаем выразить благодарность проф. В. И. Лихтману и В. П. Иванову за интерес к работе и полезную дискуссию.

Поступило
20 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Докл. на VI съезде физиков, М., 1928. ² П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР, 1, 1947, стр. 123. ³ А. П. Александров, С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва, М.—Л., 1933. ⁴ В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд. АН СССР, М., 1954. ⁵ O. Reinkober, Phys. Zs., 240 (1931). ⁶ K. H. Müller, Zs. f. Phys., 69, 431 (1931). ⁷ E. B. Shand, J. Am. Cer. Soc., 37, 52, 559 (1954). ⁸ Г. М. Бартнев, ЖТФ, 21, № 5, 579 (1951). ⁹ W. Smothers, J. Am. Cer. Soc., 41, 11, 440 (1958); П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 1284 (1957). ¹⁰ В. Г. Бравинский, В. П. Иванов, Г. А. Метлин, Электроника, № 4, 76 (1959). ¹¹ В. Н. Батыгин, Электроника, № 4, 3 (1959). ¹² A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. (A), 221, 163 (1921). ¹³ A. Holland, W. Turner, J. Soc. Glass-Techn., 24, 46 (1940).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН и Л. П. СТАРЧИК

РАЗДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ В ПОТОКЕ ИОНОВ, СОЗДАНЫХ α -ИЗЛУЧЕНИЕМ

Для разделения минералов по их электрическим свойствам применяют, главным образом, коронные и коронно-электростатические сепараторы. В этих сепараторах для зарядки минеральных частиц с малой проводимостью используются потоки ионов, возникающие при высоком напряжении на коронирующих электродах. Минеральные частицы, подлежащие разделению, из бункера попадают на поверхность вращающегося заземленного барабана, на расстоянии в несколько сантиметров от которого устанавливаются коронирующие электроды.

Получив заряд от потока ионов, идущего с коронирующего электрода, минеральные частицы малой проводимости прилипают к поверхности барабана и уносятся к щетке, которая сбрасывает их в соответствующий приемник. Проводящие частицы, получив заряд в зоне коронного разряда, сразу же отдают его заземленному барабану и, не изменяя своей траектории, попадают в приемник для проводящих частиц. Потоки ионов в электросепараторе, необходимые для зарядки частиц с малой проводимостью, можно создавать не только за счет самостоятельного разряда. Использование несамостоятельного разряда позволит получить ток больший и при более низком напряжении, чем ток коронного разряда. В этом случае сила тока разряда будет зависеть не только от напряженности поля, но и от интенсивности ионизатора.

Интенсивной ионизирующей способностью обладают радиоактивные излучения. β - и γ -излучения при большой проникающей способности обладают значительно меньшей ионизирующей способностью, чем α -излучение. Одна α -частица при своем пробеге в воздухе создает более 100 000 пар ионов. Поэтому интересно исследовать возможность применения α -излучения для зарядки минеральных частиц в электросепараторе. В качестве источника α -излучения нами был выбран Po-210 ($T_{1/2} = 138,3$ дня, $E = 5,30$ Мэв, пробег в воздухе 3,8 см). Полоний обладает очень слабым γ -излучением (один γ -квант на 10^5 α -частиц), это дает дополнительное удобство в обращении с α -источниками большой интенсивности. Электросепаратор, использующий ионизацию, производимую Po-210, имеет вместо коронирующего электрода закрепленный в соответствующем держателе α -ионизатор, установленный на расстоянии 4,2 см от поверхности заземленного барабана. Схема электросепаратора приведена на рис. 1.

Зависимость тока ионов, созданных α -ионизатором в электросепараторе, от напряжения между барабаном и платиновым электродом, показана

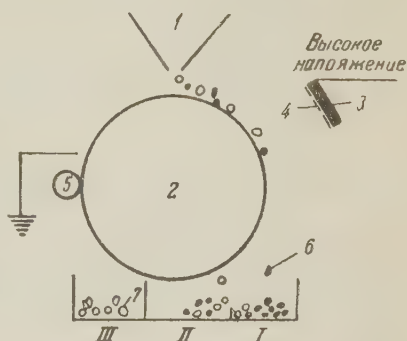


Рис. 1. Схема α -ионизационного сепаратора. 1 — бункер-питатель; 2 — заземленный барабан; 3 — платиновый электрод; 4 — слой Po-210; 5 — щетка; 6 — проводящая минеральная частица; 7 — частица малой проводимости; I, II, III — приемники сепаратора.

на рис. 2 в двойной логарифмической системе координат. Достичь тока насыщения при такой высокой активности α -излучателя не удастся, так как при более высоких напряжениях происходит или возникновение короны на электроде-держателе или пробой. В α -ионизационном электросепараторе проводилось разделение коллективных гравитационных ильменито-гранатовых концентратов (ильменит 52,3% и гранат 47,7%). При разделения в потоке отрицательных ионов обнаруживается зависимость содержания ильменита в соответствующих приемниках от тока разряда, что видно из рис. 3.

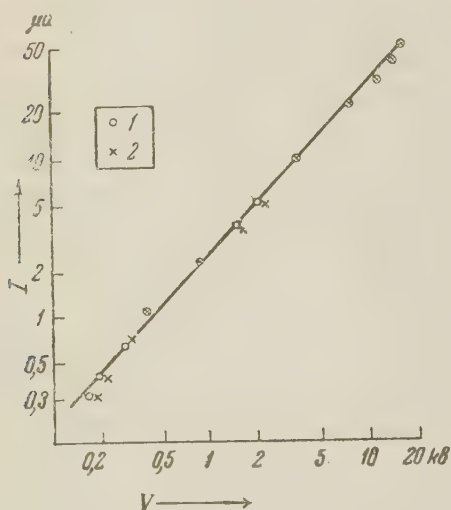


Рис. 2. Зависимость силы тока α -ионизатора от напряжения. 1 — отрицательные ионы, 2 — положительные ионы

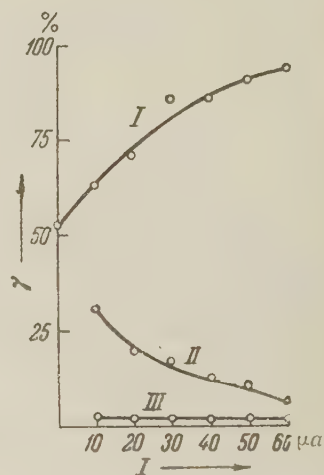


Рис. 3. Зависимость содержания ильменита в приемниках сепаратора от силы тока α -ионизатора

Содержание ильменита в I приемнике (для проводящих частиц) растет с током разряда, а выход во II приемник (для промпродукта) уменьшается. Это объясняется тем, что минеральные частицы граната, обладающего малой проводимостью, при больших потоках ионов в электросепараторе получают больший заряд и, прилипая к поверхности барабана, в основном, попадают во II и III приемники. Ильменит, обладающий большей проводимостью, отдает свой заряд барабану и попадает в I приемник. В III приемнике (для частиц с малой проводимостью) всегда имеется небольшое количество ильменита (порядка 1—2%), который механически увлекается частицами граната. Содержание ильменита в I приемнике, возрастающее с ростом тока разряда (при извлечении 94,8%) дает возможность надеяться, что при больших токах разряда можно будет добиться большей эффективности разделения минеральных смесей. Для этого необходимо использовать α -ионизаторы большей активности. Таким образом показана возможность применять ионизацию, производимую α -излучением, для зарядки минеральных частиц в электросепараторах с целью разделения минералов. Интенсивная α -ионизация может быть применена и в других устройствах, использующих коронный разряд для зарядки минеральных частиц, например, в коронных камерных сепараторах.

Е. С. МАКАРОВ и К. И. ТОБЕЛКО

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕТАТОРБЕРНИТА

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 17 VII 1959)

Принадлежащий к большой группе урановых слюдок метаторбернит $\text{Cu}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, согласно справочным минералогическим данным ⁽¹⁾, обладает тетрагональной структурой с постоянными решетками $a = 6,96$ кХ; $c = 8,62$ кХ. По данным Донней — Донней ^(1,2) период c удвоен и имеет значение $17,41$ Å, пространственная группа $P 4_2/n$.

Настоящее исследование проведено на кристаллах, предоставленных нам В. И. Герасимовским. Кристаллы представляли собой хорошо образованные пластинки и имели в сростках темно-зеленый цвет. Для рентгеноструктурного анализа был выбран наиболее совершенный по оптическим рефлексам кристалл линейных размеров $0,5$ по длине и $0,2$ мм по толщине.

Проведенный в нашей лаборатории (И. Ф. Долманова) химический анализ образцов исследуемых кристаллов подтвердил валовую формулу метаторбернита, включая содержание 8 молекул воды.

Из рентгенограмм вращения были определены следующие значения постоянных тетрагональной решетки: $a = 6,95 \pm 0,02$ Å; $c = 17,26 \pm 0,06$ Å. Рефлексы $0kl$ с l нечетным, требующие удвоения ячейки по оси c , были четко видны, но имели слабую интенсивность. Измеренная нами пикнометрически плотность метаторбернита равна $3,79$ г/см³, что приводит к содержанию $2,05 \cong 2$ формульных групп $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в ячейке.

На молибденовом излучении были получены рентгенгонометрические развертки на камере КФОР для 0-й, 1-й, 2-й и 3-й слоевых линий по оси a ,¹ и для 0-й, 1-й и 2-й по оси c . Из статистики погасаний была однозначно установлена пространственная группа $D_{4h}^7 — P 4/nmm$.

Из проекций межатомных векторов на плоскости (001) и (100) были найдены в первом приближении координаты атомов урана, меди, фосфора и некоторых атомов кислорода. Положения атомов урана и фосфора в общем совпадали с соответствующими атомами в структуре метаотенита $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, предложенной Бьентема ⁽³⁾.

Исходя из найденных координат, были рассчитаны знаки структурных амплитуд и построена проекция электронной плотности на координатную плоскость (0yz). Синтез электронной плотности проводился по 109 экспериментальным структурным амплитудам типа $0kl$. Поправки на поглощение и температурный фактор не вводились.

Полученная проекция электронной плотности показана на рис. 1 для случая расположения начала координат в $2/m$.

Максимумы 1 и 1' с весами 788 и 780 соответствуют положениям атомов урана, на которые проектируются два атома кислорода из группы PO_4 . Максимумы 2 и 2' с весами 234 и 222 соответствуют атомам фосфора. Максимумы 3 и 3' с весами 222 и 124 отвечают атомам меди. Максимум 3' с меньшим весом является ложным и появляется, как было нами выяснено, вследствие недостаточного количества экспериментальных амплитуд типа $0kl$ с $l = 2n + 1$.

Максимумы 4 и 4', 5 и 5' с весами, соответственно, 46 и 66,56 и 64 относятся к кислородам уранильных групп, вытянутых параллельно оси Z. Максимумы 6 и 7 с весами 37 и 48 вместе с двумя другими максимумами, проектирующимися на положения атомов урана, относятся к атомам кислорода из тетраэдрического окружения фосфора. Сдвоенным положениям молекул воды соответствуют грубо максимумы 8 и 8' с весами 34 и 39.

Из проекции электронной плотности были определены координаты всех указанных атомов, которые занимают следующие правильные системы точек в пространственной группе $D_{4h}^7 - P4/nmm$:

2U в 2 (c)	$z = 0,449$	Атомы кислорода в уранильных группах
2U в 2 (c)	$z = 0,949$	
2O _I в 2 (c)	$z = 0,353$	
2O _I в 2 (c)	$z = 0,549$	
2O _I в 2 (c)	$z = 0,052$	
2O _I в 2 (c)	$z = 0,857$	
2Cu в 2 (c)	$z = 0,688$	
2P в 2 (a)		
2P в 2 (b)		
8O _{II} в 8 (i)	$x = 0,064$	$z = 0,046$
8O _{II} в 8 (i)	$x = 0,066$	$z = 0,543$
8H ₂ O в 8 (j)	$x = 0,450$	$z = 0,170$
8H ₂ O в 8 (j)	$x = 0,530$	$z = 0,320$

Координаты молекул воды уточнены из геометрического анализа. Для найденной структуры коэффициент недоверности $R = 0,25$.

Проекция структуры метаторбернита на плоскости (100) представлены на рис. 2, а на плоскости (110) — на рис. 3. Обозначения атомов на рис. 3 такие же, как и на рис. 2. Уранильные кислороды выделены жирными окружностями и обозначены O_I.

Из рассмотрения структуры видно, что удвоение ячейки по оси z вызывается расположением атомов меди и молекул воды. Из проекций структуры видно, что два

уранильных радикала, связанные между собой через атом меди, образуют линейные группы, простирающиеся вдоль оси Z, при следующих межатомных расстояниях (в Å):



Ионы двухвалентной меди связывают слои $[(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2]^{-2}$, лежащие параллельно плоскости (001) и составленные из тетраэдров PO_4 , кислороды которых вместе с уранильными кислородами образуют искаженный октаэдр вокруг атомов урана. Межатомные расстояния: $\text{P} - \text{O}_{\text{II}} = 1,52$ Å; $\text{U} - \text{O}_{\text{II}} = 2,18$ Å; $\text{O}_{\text{II}} - \text{O}_{\text{II}} = 3,08$ Å; $\text{O}_I - \text{O}_I = 2,72 - 2,84$ Å.

Между слоями имеются большие пустоты, в которых помещается 16 молекул воды на ячейку. Молекулы воды вместе с уранильными кислородами образуют искаженный октаэдр вокруг атомов меди с расстояниями: $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O} = 2,17 \text{ \AA}$; $\text{O}_I - \text{H}_2\text{O} = 2,36 \text{ \AA}$; $\text{O}_I - \text{H}_2\text{O} = 2,50 \text{ \AA}$.

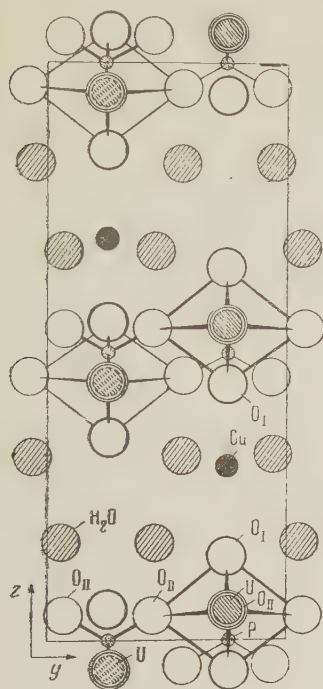


Рис. 2. Проекция структуры метаторбернита на плоскость yz , (100)

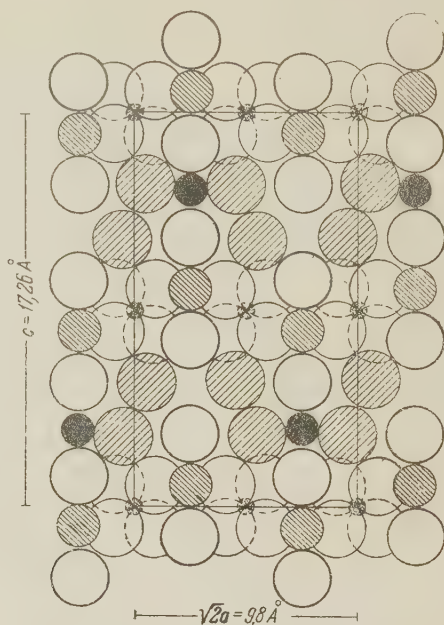


Рис. 3. Проекция структуры метаторбернита на плоскость (110)

Таким образом, кристаллохимическая формула метаторбернита будет иметь вид $\text{Cu}^{2+}[(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{PO}_4)_2]^{2-} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
6 VII 1959

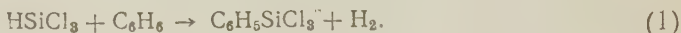
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Strunz, Mineralogische Tabellen, 3 Aufl., Leipzig, 1957, S. 253. ² D. Donay, J. D. H. Donnay, USA Geol. Surv., TEI, 507 (1955). ³ J. Beintema, es. Trav. Chim. Pays-Bas, 57, 155 (1938).

С. А. ГОЛУБЦОВ, член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ
и Н. Н. ТИШИНА

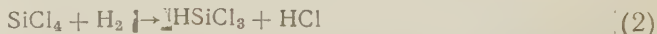
РЕАКЦИИ СОВМЕСТНОГО ФЕНИЛИРОВАНИЯ ТРИХЛОРСИЛАНА И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Синтез фенилтрихлорсилана можно осуществить взаимодействием четыреххлористого кремния с ртуть-, натрий- и магниорганическими соединениями (1), а также взаимодействием трихлорсилана и бензола под давлением по схеме



Последняя реакция проводилась в присутствии хлористого алюминия и хлористого бора (2,3), а также в отсутствие катализаторов (4). Однако максимальный выход, достигнутый в этой реакции, не превышает 40% от теории на прореагировавший трихлорсилан (5). Это связано с необходимостью применения высоких температур и давлений (300—460° и 150—200 ати), при которых наряду с реакцией (1) имеет место диспропорционирование трихлорсилана, приводящее к образованию четыреххлористого кремния (до 40 мол.% от прореагировавшего трихлорсилана), и другие побочные реакции.

Большой интерес представляет изучение способов подавления этих побочных реакций, а также исследование возможности фенилирования образующегося четыреххлористого кремния. Для решения этих вопросов мы провели опыты по гидрированию четыреххлористого кремния водородом и нашли, что реакция достаточно интенсивно протекает по схеме



при нагревании реагентов в условиях, при которых проводится фенилирование трихлорсилана (440—460°, 180 ати). Полученные результаты показали принципиальную возможность фенилирования четыреххлористого кремния в случае, если будут обеспечены такие условия, когда он предвременно гидрируется до трихлорсилана и затем вступает в реакцию с бензолом. Для осуществления первой стадии процесса был использован водород, образующийся при реакции (1) и являющийся в реакции фенилирования трихлорсилана неиспользуемым побочным продуктом. С этой целью мы подвергали нагреванию при 440° и давлении 180 ати смесь четыреххлористого кремния, бензола и трихлорсилана (6), изменяя молярное соотношение между трихлорсиланом и четыреххлористым кремнием в пределах от 0,25 : 0,75 до 0,85 : 0,15.

На рис. 1 приведены результаты серии опытов, показывающие, что выход фенилтрихлорсилана (в г-мол. на 100 г-мол. прореагировавшего

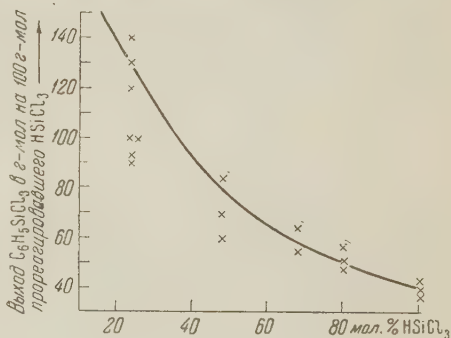
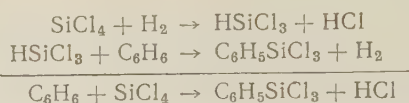


Рис. 1

трихлорсилана) при увеличении содержания четыреххлористого кремния в смеси резко увеличивается. Такое увеличение не может быть объяснено только подавлением побочной реакции диспропорционирования трихлорсилана с образованием четыреххлористого кремния, так как в ряде опытов выход фенилтрихлорсилана значительно превосходит 100 г-мол. на 100 г-мол. трихлорсилана. Это свидетельствует о том, что четыреххлористый кремний вступает в реакцию фенилирования по схеме:



Применение повышенного давления водорода облегчает протекание первой стадии фенилирования четыреххлористого кремния — стадии гидрирования. В связи с этим и выход конечного продукта, фенилтрихлорсилана, в расчете на четыреххлористый кремний оказался значительно выше, чем при пропускании смеси бензола с четыреххлористым кремнием через нагретую трубку при атмосферном давлении.

Таким образом, экспериментально показано, что реакция фенилирования четыреххлористого кремния бензолом может протекать в отсутствие металлоорганических соединений с достаточными выходами в том случае, если обеспечены условия гидрирования четыреххлористого кремния водородом и превращения его в промежуточный продукт реакции, трихлорсилан, по уравнению (2). Последний реагирует с бензолом с образованием фенилтрихлорсилана и регенерацией водорода.]

Экспериментальная часть

Гидрирование четыреххлористого кремния. В автоклав, емкостью 20 л, загрузили 4,00 кг четыреххлористого кремния и накачали водород до давления 52 атм. Автоклав в течение 6 час. был нагрет до температуры 440° и выдерживался при этой температуре в течение 4 час., причем наблюдалось постепенное возрастание давления до 180 атм. После охлаждения автоклава до комнатной температуры остаточное давление (47 ати) было сброшено и из автоклава было выгружено 3,36 кг продуктов реакции. При разгонке смеси из колбы с дефлегматором было получено 697 г фракции т. кип. 30—55°. При повторной разгонке этой фракции на ректификационной колонке эффективностью 45 т. т. выделено 266 г фракции т. кип. 31—32°.

Найдено %: Н 0,74; 0,73; Cl 79,0; 78,9
HSiCl₃. Вычислено %: Н 0,74; Cl 78,6

Фенилирование трихлорсилана и четыреххлористого кремния. В автоклав емкостью 0,6 л загрузили смесь 90 г бензола, 17 г трихлорсилана и 68 г четыреххлористого кремния. После 4-часового нагревания при 460° (рост давления до 170 ати) остаточное давление (10 атм. при комнатной температуре) было сброшено и из автоклава выгружено 168 г продуктов реакции. При ректификации смеси на колонке эффективностью 45 т. т. получили:

Фракция	Т-ра кип., °C	Выход, %	Содержа- ние Cl, %
1	34—55	2,7	83,0
2	55—57	28,6	83,3
3	57—79	1,8	56,1
4	79—80	39,2	1,5
5	185—190	7,6	49,9
6	190—200	11,5	50,2
Кубовый остаток		1,9	40,2

Фракции 1,2 представляют собой четыреххлористый кремний (во фракции 1 следы трихлорсилана), фракция 3 — промежуточная, фракция 4 — бензол со следами четыреххлористого кремния, фракции 5,6 — фенилтрихлорсилан (во фракции 5 с примесью бензола). Выход фенилтрихлорсилана составляет 130 г-мол. на 100 г-мол. загруженного трихлорсилана.

На рис. 1 приведены данные ряда опытов, проведенных по аналогичной методике при различном соотношении между трихлорсиланом и четыреххлористым кремнием.

Поступило
5 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Ladenburg, *Ann.*, 173, 151 (1784); W. Diltthey, F. Eduardof, *Ber.*, 37, 1139 (1904); К. А. Андрианов, *Кремнийорганические соединения*, М., 1955, стр. 247. ² Е. А. Чернышев, А. Д. Петров, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1956, 631. ³ М. Е. Долгая, Е. А. Чернышев, Ли-Гуан-лиан, *Тр. Всесоюз. конф. по химии и практич. применению кремнийорганических соединений*, Л., 1958, в. 1, стр. 99. ⁴ Брит. пат. № 645972; *Chem. Abstr.*, 45, 5184 (1951). ⁵ Н. Н. Тишина, К. А. Андрианов и др., *Тр. Всесоюз. конф. по химии и практич. применению кремнийорганических соединений*, Л., 1958, в. 1, стр. 91. ⁶ К. А. Андрианов, Н. Н. Тишина, С. А. Голубцов, *Авт. свид.*, № 613573, 1959.

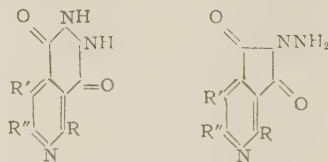
Г. Я. КОНДРАТЬЕВА и ХУАН ЧЖИ-ХЭН

РЕАКЦИЯ ПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ГИДРАЗИНОМ И АНИЛИНОМ

(Представлено академиком Б. А. Қазанским 10 XI 1959)

Исследуя реакцию производных оксазола с малеиновым ангидридом ⁽¹⁾, мы получили некоторые новые пиридин-3,4-дикарбоновые кислоты. В настоящей работе описывается конденсация их с гидразином и анилином.

Наличие двух соседних карбоксильных групп в молекуле этих кислот предполагает возможность получения нескольких типов производных; в подобных случаях главное направление процесса определяется индивидуальными особенностями исходных соединений. Так, сложные эфиры простейших о-дикарбоновых кислот бензольного ряда и пятичленных гетероциклов (за исключением тиафена) дают с гидразином дигидразиды, эфиры дикарбоновых кислот тиафена образуют циклические гидразиды ⁽²⁾, а ангидрид 3,6-дифенилфталевой кислоты только N-аминоимид ⁽³⁾. Из эфиров двух известных ранее пиридин-3,4-дикарбоновых кислот (незамещенной ⁽⁴⁾ и 2,6-диметилзамещенной ⁽²⁾), а также из ангидрида хинолиновой кислоты ⁽⁵⁾ и гидразина были получены циклические гидразиды, хотя отмечалось, что свободная хинолиновая кислота циклического соединения не образует. Как показало наше исследование, 5,6-диметил-, 2,6-диметил- и 5-окси-2-метилпиридин-3,4-дикарбоновые кислоты уже при кратковременном нагревании с гидразином превращаются в циклические гидразиды (пиридо-(3,4)-пиридазиндионы) I с выходами 60—80 %, но в случае 2,5,6-триметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты эта же реакция приводит к образованию N-аминоимида кислоты II.



Ia — д

IIг, д

- а) R = H, R' = R'' = CH₃; б) R' = H, R = R'' = CH₃; в) R' = OH, R = CH₃, R'' = H;
г) R'' = H, R = R' = CH₃; д) R = R' = R'' = CH₃.

2,5-Диметилпиридин-3,4-дикарбоновая кислота, в которой COOH-группы так же блокированы CH₃-группами, как и в 2,5,6-триметильном аналоге, дает при обработке гидразином N-аминоимид IIг с небольшой примесью гидразида Iг. Продолжительное нагревание реакционной смеси приводит к изменению ее состава, причем содержание аминокимида постепенно падает, а выход гидразида повышается до 60 %. Изомеризация аминокимида ускоряется присутствием не вошедшего в реакцию гидразина, так как чистый IIг в нейтральной среде изомеризуется в тех же условиях всего на 10 %.

В отличие от 2,5-диалкилзамещенных кислот 5-окси-2-метил-пиридин-3,4-дикарбоновая кислота дает с гидразином исключительно гидразид IIв.

В этом случае образование нового шестичленного цикла, по-видимому, облегчено возможностью такого положения ОН-группы, при котором она оказывается обращенной в сторону от карбоксила, тогда как у 5-метильных производных подобная конфигурация исключена.

Наиболее устойчивым производным пиридин-3,4-дикарбоновых кислот являются циклические гидразиды I. Как показано на примере гидразида

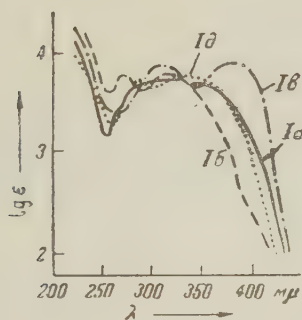


Рис. 1

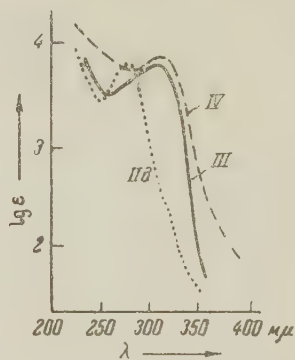


Рис. 2

д, он образуется в качестве конечного продукта реакции при действии гидразина на кислоту (после перегруппировки аминоида), ее амид и N-фенилиимид. Гидразид Ia с высокими выходами был получен обработкой гидразином свободной кислоты, ее дианилида, диметилового, а также монометилового эфира. Попытка получить из моноэфира моногидразид нециклического строения привела только к образованию Ia. Циклические гидразиды пиридин-3,4-дикарбоновых кислот — слегка окрашенные, высокоплавкие соединения, очень устойчивые, не растворимые в органических растворителях; они растворяются в водном аммиаке, минеральных кислотах и горячей уксусной кислоте и титруются водными растворами щелочей как одноатомные фенолы (гидразид 5-окси-2-метилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты как двухатомный фенол).

При окислении щелочных растворов гидразидов алкилпиридиндикарбоновых кислот перекисью водорода наблюдается слабая люминесценция, но раствор Ib люминесцирует интенсивно. Подобно аналогичным соединениям ряда оталазина пиридопиридазиндионы дают монохлориды при обработке POCl_3 и алкилируются эфирами толуолсульфокислоты.

На рис. 1 приведены спектры поглощения гидразидов Ia ($\lambda_{\text{макс}}$ 312 мμ, $\lg \epsilon_{\text{макс}}$ 3,72), Ib ($\lambda_{\text{макс}}$ 270 и 310 мμ, $\lg \epsilon_{\text{макс}}$ 3,78; 3,79), Id ($\lambda_{\text{макс}}$ 306 и 375 мμ, $\lg \epsilon_{\text{макс}}$ 3,79; 3,93) и Id ($\lambda_{\text{макс}}$ 288 и 328 мμ, $\lg \epsilon_{\text{макс}}$ 3,73; 3,79).

Замещенные N-аминоимиды не растворимы в водных щелочах, но растворяются в спиртах; при нагревании в присутствии основных катализаторов они превращаются в изомерные гидразиды, с альдегидами дают продукты конденсации. Спектры поглощения N-аминоимидов в у.-ф. области отличаются от спектров гидразидов и сходны со спектрами соответствующих незамещенных у азота имидов и N-фенилиимидов. Кривые поглощения имида 2, 5, 6-триметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты (III) и ее N-фенилимида (IV) (рис. 2) с практически совпадающими максиму-

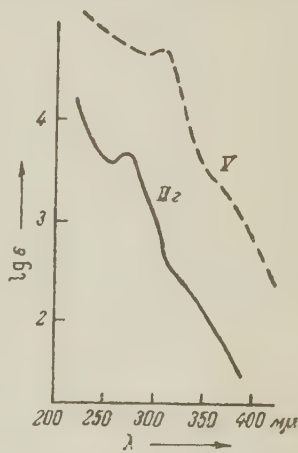


Рис. 3

мами (308 и 310 м μ) и мало различающимися величинами коэффициента поглощения ($\lg \epsilon_{\text{макс}}$ 3,83 и 3,88), очень близки к кривой N-аминоимида этой кислоты. Изменение степени замещенности пиридиновой части молекулы (рис. 3, спектры аминоимида II г ($\lambda_{\text{макс}}$ 272 м μ , $\lg \epsilon_{\text{макс}}$ 3,69) и N-фенилимида 2,5-диметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты (V) ($\lambda_{\text{макс}}$ 300 м μ , $\lg \epsilon_{\text{макс}}$ 3,78)) также обуславливает лишь небольшой сдвиг максимума кривой, но не меняет ее характера.

Авторы приносят глубокую благодарность акад. Б. А. Казанскому за внимание и помощь при выполнении настоящей работы и Л. А. Казининой за проведение спектральных исследований.

Экспериментальная часть

N-Аминоимид-2,5,6-триметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты (II д). Смесь 6 г 2,5,6-пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты и 1,5 г гидразингидрата нагревалась в 10 мл этиленгликоля 15 мин. Выход II д 60%, т. пл. 211—212° (из метанола).

Найдено %: C 58,74; 58,88; H 5,48; 5,51; N 20,70; 20,20
C₁₀H₁₁N₃O₂. Вычислено %: C 58,52; H 5,41; N 20,46.

N-Оксибензилиденаминоимид 2,5,6-триметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты. 1,6 г N-аминоимида кипятились с 1,6 г салицилового альдегида в спиртовом растворе 2 часа. Выход продукта конденсации 89—92%, т. пл. 191—191,5° (из метанола).

Найдено %: C 66,17; 66,12; H 4,85; 4,90
C₁₇H₁₅N₃O₂. Вычислено %: C 66,01; H 4,89.

N-Оксибензилиденаминоимид 2,5,6-триметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты получен с выходом 80% т. пл. 233—234,5°.

Найдено %: C 66,36; H 4,79
C₁₇H₁₅N₃O₂. Вычислено %: C 66,01; H 4,89.

N-Аминоимид 2,5-диметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты (II г). Осадок, полученный после нагревания 2,5-диметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты с гидразином извлекался кипящим спиртом. Не растворившееся в спирте вещество представляло собой пиридазиндион I г (0,07 г, выход 5%), т. пл. 328—331°. Из спиртовой вытяжки было выделено 1,35 г (67,5%) II г, т. пл. 175—178°.

Найдено %: C 56,19; 56,01; H 4,69; 4,58
C₉H₉N₃O₂. Вычислено %: C 56,54; H 4,76.

2,5-Диметилпиридо-(3,4-*d*)-пиридазиндион (I г). 4 г 2,5-диметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты и 1 г гидразингидрата кипятились в 3 мл гликоля 1 час; смесь подкислялась разбавленной уксусной кислотой, I г промывался кипящим спиртом. Выход 2,4 г (60%); после возгонки в вакууме т. пл. 333° (с разлож.).

Найдено %: N 22,30
C₉H₉N₃O₂. Вычислено %: N 21,97.

2,6-Диметилпиридо-(3,4-*d*)-пиридазиндион (I б) получен с выходом 70% после 15 мин. кипячения смеси кислоты с гидразином в гликоле, т. пл. 290—293° (с разлож.).

Найдено %: C 55,84; H 4,57
C₉H₉N₃O₂. Вычислено %: C 56,54; H 4,76.

Литературные данные: т. пл. 302° (с разлож.) (2).

5,6-Диметилпиридо-(3,4-*d*)-пиридазиндион (Ia), выход 82,5% (15 мин. нагревания), т. пл. 333° (с разлож.).

Найдено %: С 55,85; 56,03; Н 4,78; 4,91
 $C_9H_9N_3O_2$. Вычислено %: С 56,54; Н 4,76.

Выход Ia из диметилового эфира кислоты и гидразина 89%, из дианилида и гидразина 70,2%.

5-Окси-2-метилпиридо-(3,4-*d*)-пиридазиндион (Ib). Выход 78% (10 мин. кипячения), т. пл. 308° (с разлож.).

Найдено %: С 49,47; 49,60; Н 3,89; 3,88
 $C_8H_7N_3O_3$. Вычислено %: С 49,74; Н 3,66.

2,5,6-Триметилпиридо-(3,4-*d*)-пиридазиндион (Id). 5 г 4-фенилимида 2,5,6-триметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты кипятились с 14 г гидразингидрата в 20 мл гликоля 6 час.; выход Id 73%, т. пл. 316° (с разлож.).

Найдено %: С 58,38; Н 5,52; N 20,95
 $C_{10}H_{11}N_3O_2$. Вычислено %: С 58,52; Н 5,41; N 20,46.

Выход Id из кислоты и гидразина (2 часа кипячения) 20%, из имида кислоты (т. пл. 218—220°) и гидразина 65%.

Реакция пиридин-3,4-дикарбоновых кислот с анилином. Смесь кислоты и анилина (1 : 4) нагревалась при 160—180° 4 час. и полученный осадок перекристаллизовывался из метанола (см. табл. 1).

Таблица 1

Вещество	Т. пл., °С	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %	
			С	Н	С	Н
4-Фенилимид 2,5-диметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты	133,5—134	51	71,21 71,34	4,72 4,74	71,41	4,79
4-Фенилимид 2,5,6-триметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты	152—154	62	72,00 72,16	5,34 5,39	72,17	5,30
4-Фенилимид 2,6-диметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты	145—146	52,8	71,12	4,91	71,41	4,79
Дианилид 5,6-диметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты	190—192	40	72,88 72,67	5,49 5,40	73,02	5,54

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Я. Кондратьева, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 484. ² R. G. Jones, Am. Chem. Soc., 78, 159 (1956). ³ A. le Berre, C. R., 246, 781 (1958). ⁴ H. Meyer, J. Mally, Monatsh., 33, 393 (1932). ⁵ K. Gleu, K. Wackernagel, prakt. Chem., 148, 73 (1937).

В. Ф. МИРОНОВ, Н. Г. ДЖУРИНСКАЯ
и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ HGeCl_3 К ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМ ЭТИЛЕНА

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ α, β -ДИХЛОРЭТИЛТРИХЛОРГЕРМАНА

В предыдущей работе ⁽¹⁾ мы установили, что трихлоргерман (HGeCl_3) в отличие от трихлорсилана (HSiCl_3) энергично присоединяется при комнатной температуре к разнообразным олефинам и их производным без катализаторов.

В настоящем исследовании мы изучили присоединение HGeCl_3 к различным хлорзамещенным этиленам (от $\text{ClCH}=\text{CH}_2$ до $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$), присоединение к которым HSiCl_3 практически почти не осуществимо. Например, присоединение метилдихлорсилана к хлористому винилу может быть осуществлено только в автоклаве при 160° и в присутствии катализатора — платины на угле ⁽²⁾. Однако и в этих условиях выход α -хлорэтилметилдихлорсилана не превышает 7% от теории —



С еще меньшими выходами, несмотря на использование инициаторов и жесткие условия проведения опыта, происходит присоединение HSiCl_3 и $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiH}$ к дихлорэтилену, трихлорэтилену и тетрахлорэтилену ^(3,4). Между тем, трихлоргерман, как мы установили в настоящем исследовании, легко присоединяется к упомянутым хлорэтиленам без каких-либо катализаторов.

Например, при барботировании хлористого винила через трихлоргерман присоединение протекает с саморазогреванием, которое наблюдается также и при сливании трихлоргермана с дихлорэтиленом, трихлорэтиленом и тетрахлорэтиленом. Впрочем, в последнем случае саморазогревание едва заметно.

Однако наиболее неожиданный результат заключается в том, что при взаимодействии хлористого винила и трихлоргермана образовался не α -, а β -хлорэтилтрихлоргерман:



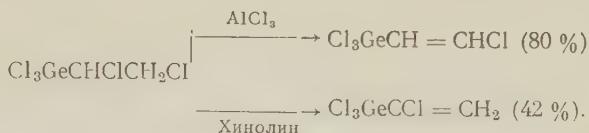
В связи с этим обстоятельством мы исследовали порядок присоединения HSiCl_3 к хлористому винилу. Оказалось, что HSiCl_3 , несмотря на использование такого энергичного катализатора как платинохлористоводородная кислота, так же как и $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiH}$, присоединяется к хлористому винилу лишь в автоклаве, образуя α -хлорэтилтрихлорсилан всего с 6% выходом



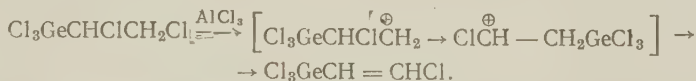
Таким образом было установлено, что трихлоргерман присоединяется к хлористому винилу в ином порядке, чем трихлорсилан, что, вероятно, связано с различным механизмом протекания реакции присоединения обоих реагентов. Отщепление HCl от α, β -дихлорэтилтрихлоргермана было проведено нами как хинолином, так и хлористым алюминием.

Ранее (5, 6) подобное отщепление обоими реагентами было исследовано на примере аналогичного кремнийорганического соединения ($\text{Cl}_3\text{SiCHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$).

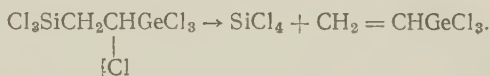
Оказалось, что и в данном случае сохранились отмеченные ранее закономерности, т. е. хиолин отщепляет β -атом хлора, а хлористый алюминий — α -атом хлора.



Механизм дегидрохлорирования хлористым алюминием в свое время был объяснен (7, 8) для α, β -дихлоралкилтрихлорсиланов перегруппировкой образующегося β -ионкарбония с перемещением трихлорсилильной группы от α -атома углерода к β -атому углерода. Вероятно, что и в данном случае имеет место этот же механизм перегруппировки



Попытка отщепления хиолином HCl от $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CHClGeCl}_3$ привела только к β -распаду



Любопытными свойствами обладают α - и β -хлорвинилтрихлоргерманы. β -Хлорвинилтрихлоргерман через несколько часов самопроизвольно заполимеризовался в молочного цвета непрозрачное твердое вещество. Аналогично ведет себя, как известно, и α -хлор-(или бром)-винилтрихлорсиланы (6, 9).

β -Хлорвинилтрихлоргерман подобно своему кремневому аналогу (5, 9, 10) при титровании 0,1 N раствором щелочи омыляет всего три атома

Таблица 1

Соединение	Т-ра кип., °C/мм	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	
					найд.	выч.
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_3$ *	75/15	32,5	1,5092	1,7637	41,06	40,35
$\text{ClCH}_2 - \text{ClCHGeCl}_3$	88/12	62	1,5240	1,8390	46,07	45,20
$\text{Cl}_3\text{C}_2\text{H}_2\text{GeCl}_3$	92/9	55,3	1,5341	1,9000	50,95	50,028
$\text{CHCl}_2 - \text{CCl}_2\text{GeCl}_3$	123/25	48	1,5378	1,9243	56,11	54,862
$\text{CH}_2 = \text{CClGeCl}_3$	151	41,6	1,5002	—	—	—
$\text{CHCl} = \text{CHGeCl}_3$	164—165	80	1,5139	1,7690	40,92	40,88

* Литературные данные (12, 13): т. кип. 188° (756), n_D^{20} 1,5094; d_4^{20} 1,7587.

хлора. Таким образом, здесь не имел места ожидавшийся нами распад с выделением ацетилена, свойственный квазикомплексным соединениям (11) — например: $\text{Cl}_3\text{PbCH}=\text{CHCl}$ и $\text{Cl}_3\text{SnCH}=\text{CHCl}$. Свойства 5 впервые синтезированных соединений германия представлены в табл. 1.

Экспериментальная часть

β -Хлорэтилтрихлоргерман $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_3$. Через 15 г β -хлоргермана (1) пропускался в течение часа ток хлористого винила. Вначале наблюдалось сильное разогревание. После охлаждения содержимое колбы подогревалось на плитке при 80° еще в течение часа. Вакуумной

перегонкой выделено 6,5 г β -хлорэтилтрихлоргермана. Т. кип. 75° (15 мм). Выход 32,5%. Спектры комбинационного рассеяния света (к. р. с.) и инфракрасный полностью совпадают с таковыми для β -хлорэтилтрихлоргермана, полученного ранее другим путем (¹², ¹³). Титрование 0,1 *N* NaOH с фенолфталеином навески β -хлорэтилтрихлоргермана в $\sim 70\%$ этаноле приводит точно к омылению четырех атомов хлора, лишь в течение суток.

α, β -Дихлорэтилтрихлоргерман $\text{ClCH}_2\text{CHClGeCl}_3$. К 30 г транс-дихлорэтилена при размешивании добавлялось 54 г трихлоргермана с такой скоростью, чтобы температура жидкости не поднималась выше $\sim 80^\circ$. Далее содержимое колбы подогревалось в течение полчаса при 80° и перегонялось под вакуумом. Получено 51 г α, β -дихлорэтилтрихлоргермана, т. кип. 88° (12 мм). Выход 62%. 0,1 *N* щелочью оттитровывалось точно четыре атома хлора.

Трихлорэтилтрихлоргерман $\text{Cl}_3\text{GeC}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$. В условиях предыдущего опыта из 20 г трихлорэтилена и 27 г трихлоргермана получено 26 г трихлорэтилтрихлоргермана, т. кип. 92° (9 мм). Выход 55,3%. Титрование 0,1 *N* щелочью приводит к омылению 4 атомов хлора.

Тетрахлорэтилтрихлоргерман $\text{Cl}_2\text{CHCl}_2\text{CGeCl}_3$. После сливания 20 г тетрахлорэтилена и 18 г трихлоргермана нагревание содержимого колбы при $80-90^\circ$ продолжалось в течение 2 час. Тетрахлорэтилтрихлоргермана получено 16,5 г, т. кип. 123° (25 мм). Выход 48%. 0,1 *N* щелочью оттитровывалось четыре атома хлора.

α -Хлорвинилтрихлоргерман $\text{CH}_2=\text{CClGeCl}_3$. Смесь, состоящая из 27,7 г α, β -дихлорэтилтрихлоргермана и 13 г хинолина медленно перегонялась из колбы Фаворского до $\sim 200^\circ$. Повторной перегонкой из конденсата выделено 10 г α -хлорвинилтрихлоргермана, т. кип. 151° (753 мм). Выход 41,5%. Оттитровалось только три атома хлора.

β -Хлорвинилтрихлоргерман $\text{ClCH}=\text{CHGeCl}_3$. 20 г α, β -дихлорэтилтрихлоргермана с 0,2 г хлористого алюминия медленно перегонялись из колбы Фаворского. Повторной перегонкой выделено 16 г β -хлорвинилтрихлоргермана с т. кип. $164-165^\circ$. Выход 80%. 0,1 *N* щелочью оттитровывалось точно три атома хлора.

α -Хлорэтилтрихлорсилан $\text{CH}_3\text{ClCHSiCl}_3$. В 250 мл автоклав в стеклянном сосуде помещались 68 г HSiCl_3 , 32 г хлористого винила и 0,5 мл $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропиловом спирте (0,1 *N* раствор). Нагревание автоклава при 120° продолжалось 4 часа. При перегонке выделено 19 г этилтрихлорсилана (т. кип. $98-103^\circ$), спектр к. р. с. которого полностью совпадал с приведенным в литературе. Выход 20% от теории. Фракции с т. кип. $136-139^\circ$ получено 6 г. Выход 6%. Спектр к. р. с. этой фракции отвечал α -хлорэтилтрихлорсилану; 0,1 *N* щелочью оттитровывалось три атома хлора. Этилтрихлорсилан, по-видимому, образовался вследствие протекания следующих реакций: $\text{Cl}_3\text{SiH} + \text{ClCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{Cl}_4\text{Si} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$; $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HSiCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$. Спектры были сняты Л. А. Лейтес.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
23 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Н. Г. Джуриная, ДАН, 128, 302 (1959). ² В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 5, 628. ³ C. L. Agry, J. Am. Chem. Soc., 71, 300 (1949). ⁴ Е. Т. McBee, C. W. Roberts, G. W. Ruesskhauser, J. Am. Chem. Soc., 79, 2326 (1957). ⁵ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Д. Машанцер, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 5, 551. ⁶ В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Н. Г. Максимова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 11. ⁷ В. Ф. Миронов, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, 1958, в. 1, 148. ⁸ В. Ф. Миронов, В. В. Непомнина, Изв. АН СССР, ОХН, 1960. ⁹ L. H. Sommer, D. L. Bailey et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 1613 (1954). ¹⁰ В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, А. Д. Петров, ДАН, 104, 865 (1955). ¹¹ К. А. Кочешков, И. Ф. Луценко, О. А. Реутов, Усп. хим., 18, 497 (1949). ¹² В. Ф. Мпронов, Ю. П. Егоров, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1400. ¹³ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, И. Е. Долгий, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1146.

С. И. СИНЯКОВА и ШЕНЬ ЮЙ-ЧИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УЛЬТРАМАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛЯРОГРАФА И СТАЦИОНАРНОЙ КАПЛИ РТУТИ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДА

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 2 IX 1959)

В связи с необходимостью совершенствования полярографического метода анализа в направлении повышения его чувствительности возникла новая его ветвь — осциллографическая полярография, позволяющая повысить чувствительность метода на 1—2 порядка. Однако при использовании обычного полярографа возможности повышения чувствительности также еще не исчерпаны. Перспективным в этом отношении является применение каталитических токов ⁽¹⁾, а также новых электродов (вращающегося капельного ртутного ⁽²⁾, стационарных ртутных ⁽³⁾ и различных твердых ⁽⁴⁾). Наиболее высокую чувствительность можно достигнуть при применении стационарных сферических ртутных электродов небольшой поверхности, если сначала производить электролиз при постоянном потенциале для осаждения ионов в ртути с образованием амальгам (для концентрирования элементов), а затем анодно растворять металлы, используя для регистрации кривых обычный полярограф. Большинство работ, в которых применялся стационарный электрод в виде «висящей» или «лежащей» капли, выполнено с использованием осциллографического полярографа. Кемуля и Кублик ⁽⁵⁾ применили для этой цели обычный полярограф и электрод в виде «висящей» капли ртути и показали, что можно открыть примеси некоторых металлов в реактивах при концентрации их до 10^{-8} М. Однако систематических количественных исследований эти авторы не приводят.

В настоящей статье показано, что применяя предварительное обогащение на стационарной капле ртути, можно производить количественное определение ряда элементов, образующих амальгамы с ртутью (Cu, Cd, In, Pb, Zn и др.) по кривым анодного растворения при их концентрации в растворе до 10^{-8} М. Для установления оптимальных условий проведения анализа было систематически исследовано влияние различных факторов (размера поверхности капли, продолжительности электролиза для обогащения, скорости перемешивания раствора, температуры и др.) на величину токов анодного растворения металлов. Применялась представленная на рис. 1 видоизмененная ячейка Никели и Кука ⁽⁶⁾. Основным электродом в ячейке служила «лежащая» на капилляре капля ртути, формирование которой осуществлялось определенным количеством оборотов крана. Капилляр предварительно покрывался пленкой хлорсилана. Другим электродом служил насыщенный каломельный электрод, конец которого опускался в раствор вблизи капли ртути. Перемешивание раствора во время предварительного электролиза производилось током азота, продуваемого с контролируемой скоростью.

В электролизер помещали 20—40 мл предварительно тщательно очищенного электролита (0,2 М KCl, KNO₃, HCl), добавляли такой объем раствора с исследуемым ионом, чтобы конечная его концентрация была 10^{-6} — 10^{-8} М, затем включали ток азота для перемешивания раствора, устанавли-

ливали движок реохорда на напряжении на 0,2—0,3 в, более отрицательном, чем потенциал полуволны определяемого иона, и присоединяли оба электрода к полярографу при одновременном включении секундомера. Электролиз проводили в продолжение фиксированного времени (10—30

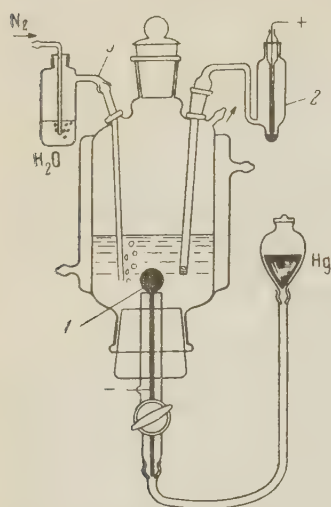


Рис. 1. Электролизер. 1 — электрод с «лежащей» каплей; 2 — насыщенный каломельный электрод; 3 — впуск для азота

мин.), причем за минуту до его окончания выключали ток азота (капля ртути приходила в состояние покоя). По окончании электролиза снимали кривую анодного растворения металла из амальгамы, пуская полярограф в обратном направлении, т. е. от более отрицательных к более положительным значениям потенциала. При этом были получены кривые анодного растворения металлов, представленные на рис. 2. Положение тока минимума этих кривых на оси потенциалов характеризует природу элемента, а его величина определяется концентрацией металла в амальгаме. На этом же рисунке показан примененный нами графический способ измерения токов минимума.

На примере определения очень разбавленного раствора свинца (0,1 γ /мл) было установлено, что величина поверхности ртутной капли (рис. 3), скорость перемешивания раствора длительность электролиза и температура оказывают большое влияние на величину тока минимума свинца. Однако при поддержании этих условий постоянными можно получить хорошо воспроизводимые результаты. Наиболее оптимальными условиями анализа, как показали наши опыты, являются: диаметр капли 1,3—1,6 мм, скорость перемешивания раствора не менее 80 мм вод. ст.*, время

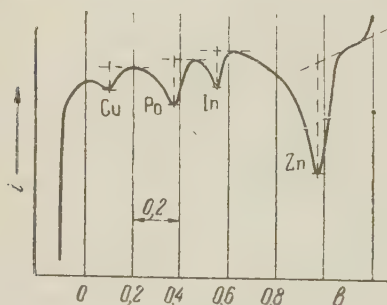


Рис. 2. Кривая анодного растворения металлов из амальгамы. Концентрации: Zn 0,01 γ /мл ($1,6 \cdot 10^{-7}$ M), In 0,005 γ /мл ($4,5 \cdot 10^{-8}$ M), Pb 0,01 γ /мл ($5 \cdot 10^{-8}$ M), Cu 0,01 γ /мл ($1,7 \cdot 10^{-7}$ M)

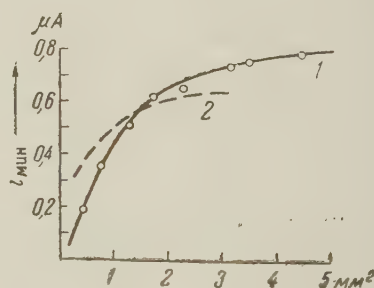


Рис. 3. Зависимость тока минимума анодного растворения свинца от величины поверхности ртутной капли ($C_{Pb} = 0,1 \gamma$ /мл). 1 — с капилляром, покрытым пленкой хлорсилана, 2 — с капилляром без покрытия

электролиза 10—30 мин. Повышение температуры увеличивает чувствительность метода. (Температурный коэффициент тока равен 3% в интервале температур 20—60°.) При соблюдении стандартных условий опыта получена прямолинейная зависимость величины тока минимума от концентрации для ряда элементов (Pb, Cu, In, Zn) в пределах концентраций 10^{-7} — 10^{-8} M (рис. 4), что указывает на надежность предлагаемого метода анализа.

Величина тока минимума определяется двумя процессами: скоростью осаждения ионов металлов на стационарном ртутном катоде и скоростью

* Внутренний диаметр трубки 3,5 мм.

анодного растворения металла из амальгамы. Первый процесс зависит от скорости конвективной диффузии ионов к поверхности капли и к нему приложима теория диффузионного слоя. Он может быть описан уравнением

$$C = C_0 e^{\frac{-ADt}{VS}}, \quad (1)$$

где C_0 — начальная концентрация ионов (г-ион/мл); C — концентрация ионов к моменту времени t (сек.) из объема V (мл) и с поверхностью катода равной A (см²); D — коэффициент диффузии (см²·сек⁻¹); S — толщина диффузионного слоя (см).

Уравнение (1) может быть представлено также в виде

$$t = \frac{2,303 VS}{AD} \log \frac{C_0}{C} = \frac{2,303 VS}{AD} \log \frac{I_0}{I}, \quad (2)$$

Уравнение (2) позволяет рассчитать время, необходимое для полного количественного осаждения металлов в ртути. Однако в отличие от способа Хиклинга с сотр. (7), применявших стационарный ртутный электрод большой поверхности (1 см²) и количественное осаждение металлов в ртути, предлагаемый нами способ концентрирования элементов в амальгаме не требует их количественного осаждения. Необходимо только, чтобы при соблюдении постоянства скорости перемешивания и других условий количество осаждаемого элемента было прямолинейной функцией его концентрации в растворе при неизменной продолжительности электролиза и прямолинейной функцией продолжительности электролиза при постоянной концентрации элемента. Эта зависимость, как видно из полученных нами результатов (рис. 4), соблюдается достаточно удовлетворительно.

Второй процесс — анодное растворение металла — определяется главным образом скоростью диффузии металла в ртути к поверхности раздела амальгама—электролит, а также величиной поверхности амальгамы, температурой и другими факторами (8). Полученные нами величины токов анодного растворения свинца, кадмия, индия и цинка хорошо коррелируются с величинами коэффициентов диффузии этих металлов в ртути (9), а также с их растворимостью в ртути (10). Очень заниженное значение токов анодного растворения меди нельзя объяснить только более низким значением ее коэффициента диффузии в ртути ($D = \sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ см²·сек⁻¹) и малой растворимостью в ртути (0,003%); по-видимому, медь образует ряд соединений с ртутью, которые, по мнению Русселя и др. (11), могут иметь состав от Cu₇Hg до CuHg₄. Кроме того, не исключается возможность образования интерметаллических соединений при растворении двух или более металлов в ртути. Однако на количественное определение указанных металлов эти явления не оказывают влияния, если не считать пониженную чувствительность метода для меди. Наличие в растворе поверхностно-активных веществ (желатина и другие) оказывает заметное влияние на величину тока, уменьшая его. Например, ток минимума свинца уменьшается на 16% при содержании в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ % желатины.

Важным преимуществом предлагаемого метода является возможность определения нескольких элементов в одном растворе, так как на величину

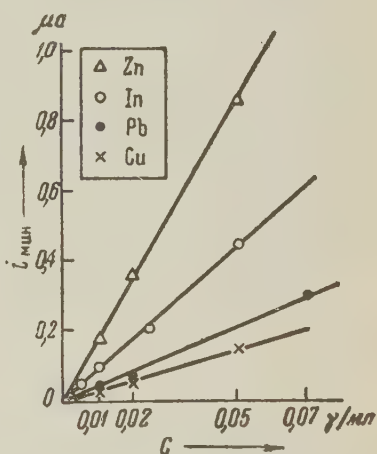


Рис. 4. Зависимость величины анодного тока растворения металлов от концентрации их ионов в растворе

тока минимума не оказывают влияния ни элементы, растворяющиеся из амальгамы при более отрицательных потенциалах, ни растворяющиеся при более положительных потенциалах (даже при десятикратном и более их содержании по отношению к определяемому элементу). Это обстоятельство делает предлагаемый нами метод вполне пригодным для количественного определения нескольких примесей одновременно, тогда как по (7) количественно можно определять по кривым анодного растворения только один металл, ибо только первый растворяющийся из амальгамы металл дает правильное значение предельного тока, а следующие, растворяющиеся при более положительных потенциалах, дают завышенные токи, по мнению авторов метода, в результате электрохимической реакции замещения.

Наши исследования показали также, что можно из одного и того же раствора производить многократное определение ионов, при условии обновления каждый раз капли ртути. Это позволяет применять метод добавок для количественных определений элементов. Другим важным преимуществом метода является возможность определения очень малых содержаний примесей при наличии в растворе большого избытка ионов с более отрицательным потенциалом восстановления (например, индия $0,05 \text{ } \mu\text{мл}$ при соотношении $\text{In} : \text{Co} = 1 : 10^6$). Для этого следует проводить обогащение индия электролизом при потенциале более положительном, чем потенциал восстановления кобальта (при $-0,9$ в относительно н. к. э.). Полученная при этом величина тока минимума анодного растворения индия равна его величине в отсутствие кобальта. Средняя относительная ошибка предлагаемого метода для концентраций элементов 10^{-7} — 10^{-8} M не превышает $\pm 6\%$. Максимальные отклонения достигают $\pm 15\%$.

Авторы выражают свою благодарность чл.-корр. АН СССР И. П. Алимарину за ценные советы при проведении этой работы.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступило
24 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Синякова, М. И. Глинкина, Журн. анал. хим., **11**, 544 (1956); Тр. 4-го Совещания по электрохимии, 1959, стр. 201.
- ² W. Stricks, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2085 (1956); I. M. Kolthoff et al., Anal. Chim. Acta, **18**, 83, 295 (1958); N. Tanaka et al., Anal. Chim. Acta, **18**, 97 (1958).
- ³ C. Streuli, W. Cooke, Anal. Chem., **25**, 1691 (1953); D. Rosie, W. Cooke, Anal. Chem., **27**, 1360 (1955); Р. Кальвода, Зав. лаб., **24**, 1319 (1958).
- ⁴ С. И. Синякова, Химическая наука и промышленность, **4**, № 2, 197 (1959).
- ⁵ W. Kemula, Z. Kublik, Anal. Chim. Acta, **18**, 104 (1958); Roczn. Chem., **30**, 1005 (1956); **32**, 941 (1958).
- ⁶ J. G. Nikelly, W. D. Cooke, Anal. Chem., **29**, 933 (1957).
- ⁷ A. Hickling, J. Maxwell, J. V. Shennan, Anal. Chim. Acta, **14**, 287 (1956).
- ⁸ A. Hickling, J. Maxwell, Trans. Farad. Soc., **51**, 44 (1955).
- ⁹ W. C. Cooper, N. H. Furman, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6183 (1952).
- ¹⁰ А. Г. Стромберг, А. А. Пышкина, Тр. Комиссии по аналитической химии, **7** (10), 136 (1956).
- ¹¹ A. S. Russel, P. V. F. Cazalet, N. M. Irvin, J. Chem. Soc., **1932**, 841, 852.

ХИМИЯ

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, А. А. ПРОХОРОВА, Я. М. ПАУШКИН
и М. В. КУРАШЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ БОРА
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИАЛЛИЛБОРА

Введение различных гетероатомов в полимерную углеводородную цепь приводит к созданию полимеров с новыми ценными свойствами. Известно большое число низкомолекулярных эфиров борной кислоты, различных полимеров тиоборанов, аминоборанов, фосфиноборанов, полиорганоборсилксанов и др. Губо и Эппл (1), изучая термический распад триметилбора при 400 — 600°, показали образование, наряду с водородом и метаном, твердых продуктов различного цвета — от светло-желтых до черных, содержащих бор. При взаимодействии бромистого ацетилида магния с эфиром трехфтористого бора в бензоле получается магниевая соль тетрафенилэтинилборной кислоты, которая при нагревании в вакууме подвергается распаду и полимеризации (2). Среди различных продуктов пиролиза $(\text{CH}_3)_2\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$ получены нелетучие полимерные борсодержащие соединения (3). Колесников и Федорова (4) показали, что трибутилбор в присутствии эфира трехфтористого бора вызывает полимеризацию акрилонитрила. Оказалось, что трибутилбор является активным катализатором полимеризации стирола и метилметакрилата.

В задачу нашего исследования входило изучение полимеров, полученных на основе триаллилбора (5), и апробирование его в качестве катализатора полимеризации ненасыщенных углеводородных соединений.

Экспериментальная часть

В условиях получения триаллилбора в токе недостаточно очищенного от кислорода азота наряду с триаллилбором образуются твердые желтоватые полимеры. Элементарный анализ подтвердил наличие в них бора и кислорода (табл. 1). Нами были поставлены систематические опыты полимериза-

Таблица 1

Полимеры, полученные окислением триаллилбора
(элементарный состав в процентах)

Условия окисления	В	С	Н	О	Т-ра пл., °C
Очищенным от O ₂ азотом (0,8%)	4,31	57,27	8,90	29,52	>250
трет.-бутилбензоле при 130°	5,03	60,04	9,09	25,84	>250
(N ₂ + O ₂)					
изопропилбензоле при 130°	4,38	61,55	9,19	24,88	>250
(N ₂ + O ₂)	4,33	57,24	8,89	29,54	>250
перекисью бензоила при 20° (1 : 1)	4,26	56,02	9,24	30,48	>250
O ₂ при 20° (1 : 1)					

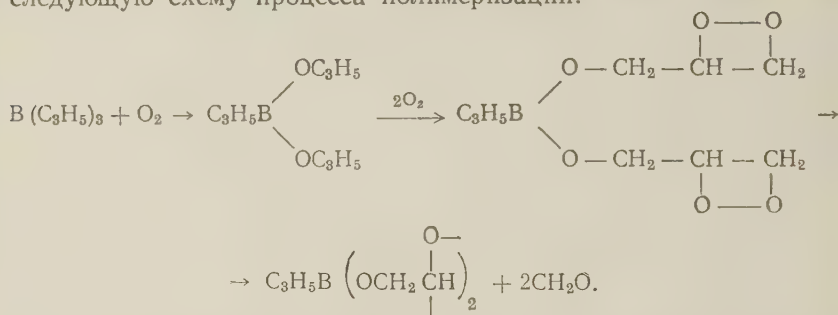
ции триаллилбора кислородом воздуха при комнатной температуре, а также в растворе изопропилбензола и трет.-бутилбензола при 130° смесью азот — кислород. В этих опытах получены полимеры, для которых определен элементарный состав и температура плавления.

При проведении полимеризации триаллилбора с добавкой 5 мол. % перекиси бензоила в запаянных ампулах, с вытеснением воздуха азотом и газовой фазы при 100°, полимер получить не удалось. Полимер получен при добавлении к триаллилбору перекиси бензоила в молярном соотношении 1 : 1 и выше. Реакция протекает очень бурно, с сильным разогреванием. Перекись бензоила распадается по схеме



Так же реакция идет и с перекисью водорода.

Таким образом, триаллилбор является соединением, которое легко полимеризуется в присутствии кислорода. Для выяснения механизма реакции полимеризации триаллилбор был подвергнут окислению смесью азот — кислород. Газ, выходящий из склянки с окисляемой пробой, уже на первых порах и далее в течение всего опыта показывает ярко выраженную альдегидную реакцию: фуксинсернистая кислота при подкислении пробы соляной кислотой окрашивается в сиренево-голубой цвет. Можно представить следующую схему процесса полимеризации:



Возникающие вследствие распада активные звенья могут связываться свободными валентностями как между собой, так и присоединением по месту двойной связи к неокисленным молекулам триаллилбора, образуя в

Таблица 2

Фракции полимера, полученного окислением триаллилбора
(элементарный состав в процентах)

Условия опыта	Фракции	В	С	Н	О	Cl
Нагревание до 75° 1,5 час. в CCl_4	Нерастворимая	6,79	21,22	5,05	55,75	10,19
	Растворимая	3,13	63,84	9,18	20,48	3,37
Нагревание до 65° 1,5 час. в тетрагидрофуране	Нерастворимая	11,71	23,90	5,01	59,38	—
	Растворимая	3,72	62,99	9,98	23,71	—
Выдерживание при 20° в течение нескольких суток в 10% КОН	Нерастворимая	4,59	54,26	9,30	31,85	—
	Растворимая	5,49	58,98	9,39	26,15	—

том и в другом случае трехмерные постройки. Схема окислительной полимеризации была предложена Даниловым и Козьминой⁽⁶⁾, которые, исследуя аллилцеллюлозу, пришли к заключению, что этот эфир способен полимеризоваться за счет аллильных групп с участием кислорода.

Предложенная авторами схема полностью подтверждается нашими исследованиями. Как известно, трехмерные полимеры представляют собой нерастворимые, ненабухающие, неплавкие продукты, и это подтверждается свойствами изученных нами полимеров. Они плохо растворимы в различных растворителях. При длительной обработке полимера 10%

ХОН образуется растворимая часть полимера и нерастворимая, причем первая была выделена из щелочного раствора при действии на него разбавленной соляной или азотной кислотой. При нагревании полимера в четыреххлористом углеродом и тетрагидрофураном в течение 1,5 час. при 65—75° образовались растворившаяся и нерастворившаяся части. Из первой растворитель был удален упариванием. Таким способом можно постепенно превратить весь растворимый в CCl_4 полимер в нерастворимый. Аналогично ведет себя полимер с тетрагидрофураном. При этом интересно отметить, что элементарный анализ показал содержание хлора значительно более высокое в полимере, нерастворимом в CCl_4 (10,19%), чем в растворимом (3,37%), и содержание кислорода более высокое в полимере, нерастворимом в тетрагидрофуране и щелочи, чем в растворимом в них (табл. 2). Температуры плавления изученных полимеров выше 250°. Определить молекулярный вес полимеров не удалось, ввиду их плохой растворимости.

Нами изучалась также способность триаллилбора вызывать или тормозить реакцию полимеризации ряда винильных соединений. Все опыты проводились в запаянных ампулах с вытеснением воздуха азотом из газовой фазы. Ампулы выдерживались при 100°, триаллилбор добавляли в количестве 5 мол. %.

Триаллилбор явился активным катализатором полимеризации метилметакрилата. Реакция идет с сильным разогреванием, уже через 1—1,5 час. метилметакрилат при комнатной температуре представлял собой твердый прозрачный блок. Выход полимера до 86%. Отсутствие бора при определении элементарного состава (табл. 3) указывает, что триаллилбор не вступает в совместную полимеризацию. Зависимость вязкости полиметилметакрилата от концентрации изображена на рис. 1. На полимеризацию стирола триаллилбор заметного влияния не оказывает. Он незначительно ингибирует процесс полимеризации. Так, ампулы со стиролом с добавкой и без добавки триаллилбора выдерживались 3; 6; 9 час. при 100°.

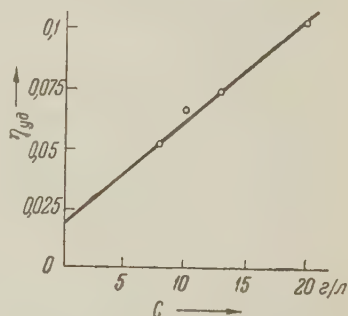


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости полиметилметакрилата от концентрации

Таблица 3

Вещество	Условия опыта	Выход полимера, %	Наблюдаемые изменения	Найдено, %		
				В	С	Н
стирол	3 час., 100°	29,26	Прозрачн. вязк. жидкость	—	92,21	7,79
стирол + 5 мол. % $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	3 час., 100°	23,36	То же	—	92,31	7,74
стирол	6 час., 100°	51,23	То же	—	92,25	7,80
стирол + 5 мол. % $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	6 час., 100°	44,48	То же	—	92,20	7,80
стирол	9 час., 100°	52,04	Прозрачн. блок	—	92,31	7,70
стирол + 5 мол. % $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	9 час., 100°	48,81	То же	—	92,35	7,67
метилметакрилат + 5 мол. % $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	1—1,5 час., 20°	84,3	То же	—	60,70	8,25
акрилонитрил + 5 мол. % $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	70 час., 100°	—	Не изменяется	—		
ацетилсалицилат + 5 мол. % $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	50 час., 100°	—	Не изменяется	—		

Выходы полимеров равны соответственно: без добавки $\text{V}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ 29,26; 51,23; 52,04%; с добавкой 5 мол. % $\text{V}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ 23,36; 44,48; 48,81%. Зависимость выхода полимера изображена на рис. 2. Вязкость полистирола, полученного при добавлении триаллилбора, значительно снижается (рис. 3).

Нами была изучена также реакция полимеризации акрилонитрила и винилацетата при добавлении 5 мол. % триаллилбора. Полиме-

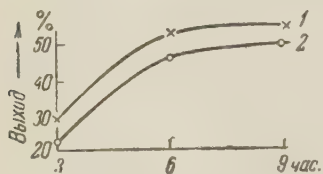


Рис. 2. Кинетика полимеризации стирола в присутствии триаллилбора при 100° : 1 — без $\text{V}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$; 2 — с добавкой 5 мол. % $\text{V}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$

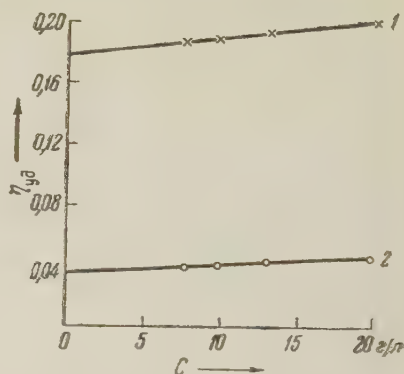


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости полистирола от концентрации: 1 — без $\text{V}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$; 2 — с добавкой $\text{V}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$

ризации этих соединений триаллилбор не вызывает даже при длительном выдерживании ампулы при 100° (в течение 50—75 час.). Данные по изученной нами полимеризации ряда ненасыщенных соединений сведены в табл. 3.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
1 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

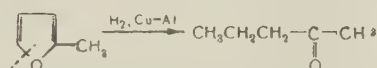
- ¹ J. Goubeau, R. Apple, Ber., 90, 171 (1957).
- ² U. Krüerke, Zs. Naturforsch., 116, 364, 606 (1956).
- ³ G. Urry, J. Kerrigan et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 3307 (1954).
- ⁴ Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР ОХН, 1957, 236; Г. С. Колесников, Н. В. Климентова, Изв. АН СССР ОХН, 1957, 652.
- ⁵ А. В. Топчиев, А. А. Прохорова и др., Изв. АН СССР ОХН, 1958, 370.
- ⁶ С. Н. Данилов, О. П. Козьмина, ЖОХ, 18, 1823 (1948).

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН и И. Ф. БЕЛЬСКИЙ

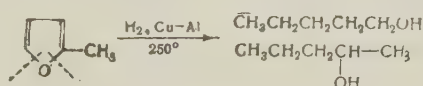
ГИДРИРОВАНИЕ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СКЕЛЕТНОМ Cu—Al-КАТАЛИЗАТОРЕ

Медные катализаторы, в особенности хромит меди, довольно широко использовались для гидрирования фурановых соединений. Способность этих катализаторов легко гидрировать олефиновую связь и карбонильную группу, не затрагивая фуранового цикла, позволяет применять их для селективного восстановления фурановых соединений, содержащих в молекуле различные ненасыщенные связи. Сфера применения медных катализаторов в реакциях гидрирования соединений фуранового ряда ограничилась, главным образом, условиями жидкофазного проведения реакции. Фурфурол, сильван, фуриловый спирт, фурфурилиденкетоны и многие другие фурановые соединения на хромите меди или восстанавливались в более насыщенные фурановые соединения, или в результате гидрогенолиза цикла превращались в спирты и диолы алифатического ряда. При этом, в отличие от некоторых других катализаторов, например, платины по Адамсу, гидрогенолиз цикла в сильване и фуриловом спирте на хромите меди протекает в обоих возможных направлениях — по C—O-связям 1,2 и 1,5 (1). Однако гидрирование сильвана на хромите меди (2), а также на скелетном Cu—Al (3) в паровой фазе при 275° и нормальном давлении приводит к раскрытию цикла только в одном направлении, а именно по C—O-связи 1,5. Все эти факты ставят задачу исследовать влияние давления и температуры на последовательность восстановления ненасыщенных связей в различных соединениях фуранового ряда. В настоящей работе изучалось действие этих факторов при гидрировании фурановых соединений на скелетном Cu—Al-катализаторе.

1. Исследование показало, что решающая роль давления сказывается на направлении гидрогенолиза фуранового цикла. Как известно, на скелетном Cu—Al в проточной системе при нормальном давлении цикл в сильване размыкается исключительно по C—O-связи, не смежной с метильной группой, что приводит к образованию метилпропилкетона (3):

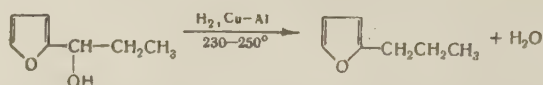


Если, однако, гидрирование сильвана проводить также в паровой фазе, но при повышенном давлении водорода, то фурановый цикл расщепляется в обоих возможных направлениях по C—O-связям 1,2 и 1,5, причем относительные количества образующихся при этом спиртов пентанола-1 и пентанола-2 заметно изменяются в зависимости от величины применяемого давления. Так, при 250° и 50 атм. давления водорода образуется 41 % пентанола-1 и 44 % пентанола-2, а при 25 атм. и той же температуре образуется 33 % пентанола-1 и 54 % пентанола-2:

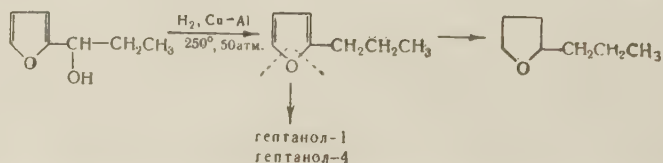


Повышение температуры благоприятствует с одной стороны дегидрированию пентанола-2 в метилпропилкетон, с другой — более глубокому расщеплению силвана с образованием *n*-пентана и воды. При 340—350° и 50 атм. образуется около 30 % *n*-пентана, 12 % метилпропилкетона, 20 % пентанола-1 и 24 % пентанола-2. Кроме того, во всех случаях гидрирование силвана при повышенном давлении водорода давало тетрагидросилван с выходом 5—8 %. Как известно, при нормальном давлении тетрагидросилван в присутствии этого катализатора не образуется.

2. При гидрировании алкилфурилкарбинолов на скелетном Cu—Al в условиях как нормального, так и повышенного давления водорода первичной реакцией является восстановление гидроксильной группы и превращение алкилфурилкарбинолов в соответствующие α -алкилфураны. При нормальном давлении и 230—250° α -алкилфураны можно получать с выходами до 95 %:

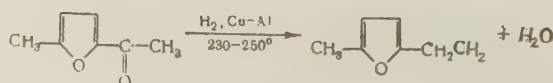


Последующий гидрогенолиз цикла, который становится более заметным при повышенных температурах, приводит к образованию алифатических кетонов. Однако такой высокой селективности в отношении восстановления гидроксильной группы с сохранением фуранового цикла при гидрировании под повышенным давлением водорода не наблюдается. В этих условиях гораздо более интенсивно протекает гидрогенолиз цикла в двух направлениях и в продуктах реакции содержатся, наряду с α -алкилфуранами, алифатические спирты и небольшое количество α -алкилтетрагидрофуранов. Например, в результате гидрирования этил- α -фурилкарбинола в проточной системе при 250° и 50 атм. давления водорода образуется 22 % α -*n*-пропилфурана, 10 % α -*n*-пропилтетрагидрофурана, 24 % гепанола-1 и 25 % гепанола-4:

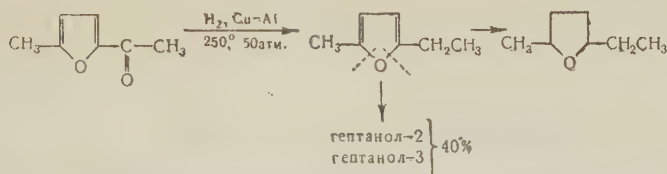


3. В алкил- α -фурилкетонах, как и в алкил- α -фурилкарбинолах, в паровой фазе возможно первичное восстановление карбонильной группы с сохранением фуранового цикла. Катализатором этой реакции является, например, никель, отложенный на окисях цинка или кадмия ⁽⁴⁾, но возможна и иная последовательность реакций восстановления карбонильной группы и гидрогенолиза фуранового цикла. Так, на платинированном угле в паровой фазе при нормальном давлении прежде восстановления карбонильной группы в α -метил- α' -ацетилфуране происходит гидрогенолиз фуранового цикла по C—O-связи, соседней с карбонильной группой, причем первично образующиеся продукты гидрогенолиза претерпевают дальнейшие превращения с образованием шестичленных кислородсодержащих карбоциклических соединений ⁽⁵⁾.

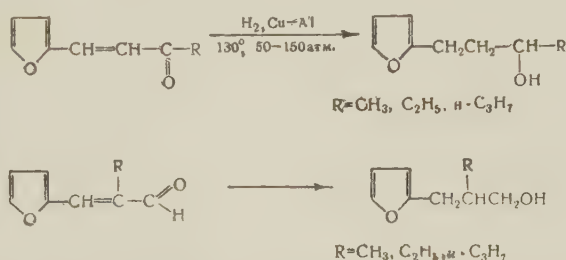
Скелетный Cu—Al-катализатор в реакции гидрирования алкилфурилкетонов в паровой фазе при нормальном давлении ведет себя аналогично никелевым катализаторам, т. е. сначала восстанавливает карбонильную группу, не затрагивая фуранового цикла, но отличается значительно более высокой селективностью. Например, 2-метил-5-ацетилфуран восстанавливается при 230—250° в 2-метил-5-этилфуран с выходом 90—95 %:



применение повышенного давлений водорода и здесь, как и в случае ал-
фурилкарбинолов, резко снижает селективность восстановления кар-
нильной группы, так как способствует в весьма значительной степени
протеканию гидрогенолиза фуранового цикла:



4. Скелетный Cu—Al-катализатор обнаружил высокую активность и
бирательность при восстановлении в жидкой фазе фурфуриленкетон^{ов}
 α -алкил- β -фурилакролеинов в соответствующие фурановые спирты. При
10—140° 1- α -фурилалканолы-3 получались с выходом 90—95%, а 2-ал-
3- α -фурилпропанола-1 с выходом 75—85%:



Из продуктов гидрирования α -алкил- β -фурилакролеинов были выделе-
ны 3-метил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан и 3-этил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан
выходами 12—20%. Физические свойства полученных нами фурановых
спиртов и спиранов приведены в табл. 1 (литературные данные см. в работе
Пономарева⁽⁶⁾).

Таблица 1

Свойства спиртов фуранового ряда и спиранов

Продукты гидрирования	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
3-Фурилбутанол-3	67—69 (4)	1,0202	1,4754
3-Фурилпентанол-3	77—78 (4)	1,0023	1,4750
3-Фурилгексанол-3	97—98 (5)	0,9861	1,4707
3-Фурил-2-метилпентанол-3 *	84—85 (5)	0,9928	1,4738
3-Метил-3- α -фурилпропанол-1	72—74 (4)	1,0243	1,4785
3-Этил-3- α -фурилпропанол-1	80—83 (3)	1,0059	1,4797
3-Изопропил-3- α -фурилпропанол-1	97—100 (4)	1,0013	1,4846
3-Метил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан	58,5—60 (15)	0,9966	1,4452
3-Этил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан	49—50,5 (4)	0,9788	1,4489

* В ДАН, 128, 946 (1959) по недосмотру авторов для этого соединения ошибочно
приведены константы 1-(α -фурил)-2-метил-пентен-1-она-3.

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают, что
применение повышенного давления при гидрировании α -алкилфуранов на
скелетном Cu—Al в проточной системе позволяет осуществить гидрогенолиз
фуранового цикла в двух направлениях с образованием первичных и вто-
ричных алифатических спиртов. Нормальное давление является наилучшим
условием для селективного восстановления алкилфурилкарбинолов и ал-

килфурилкетон α ов в соответствующие α -алкилфураны в проточной системе на скелетном Cu—Al -катализаторе. Скелетный Cu—Al обладает более высокой селективностью, чем хромит меди, в реакции жидкофазного восстановления фурфурилиденкетон α ов и α -алкил- β -фурилакролеинов в соответствующие фурановые спирты.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Conner, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4678 (1932). ² Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **115**, 330 (1957). ³ Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **125**, 345 (1959). ⁴ Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ЖОХ, **29**, 1096 (1959). ⁵ Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **127**, 359 (1959). ⁶ А. А. Пономарев и др., ДАН, **93**, 297 (1953).

Е. М. ШУСТОРОВИЧ и М. Е. ДЯТКИНА

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ХРОМОЦЕНА И НЕКОТОРЫХ
ДРУГИХ РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 31 X 1959)

В предыдущей работе ^{(1)*} мы рассчитали молекулярные орбиты (м. о.) бензолхрома, ферроцена и катиона кобальтицинина по методу м. о. с согласованием (метод Рутаана ⁽²⁾). По данным расчета как в ферроцене, так и в дибензолхроме, на центральных атомах имеется некоторый эффективный положительный заряд, так что электроны частично смещены от центрального атома металла к ароматическим кольцам. Этот результат противоречит принятым некоторыми авторами представлениям о том, что решающую роль в стабильности ароматических комплексов металлов играют донорно-акцепторные связи между парами π -электронов ароматических лигандов и свободными орбитами центрального атома ⁽³⁾, поскольку такие связи должны приводить к переносу электронов от колец к атому металла. Найденное нами распределение электронной плотности свидетельствует о том, что в дибензолхроме обратное смещение электронов от центрального атома к кольцам, соответствующее образованию связей дативного типа (за счет пар электронов металла и свободных разрыхляющих орбит колец) компенсирует и даже перевешивает смещение за счет донорно-акцепторных связей. Положительный заряд на атоме металла в ферроцене оказался меньше, чем в дибензолхроме, поскольку в первой из этих молекул донорно-акцепторные связи приводят к большему смещению электронов от колец к Fe и это смещение уже не может быть компенсировано дативными связями и перевешивается только благодаря большой полярности связей типа e_{1g} (за счет неспаренных электронов C_5H_5 и Fe) со смещением электронов от Fe к кольцам.

Нам представляется, что эти результаты могут быть связаны с относительным расположением атомных орбит центрального атома и м. о. колец, поскольку условия взаимодействия а. о. и м. о. одинаковой симметрии зависят от отличия в энергиях соответствующих орбит. Грубое представление о расположении а. о. может быть получено из атомных спектров. Соответствующие схемы для Fe и Cr приведены на рис. 1. Как видно, уровни свободного атома Cr лежат выше соответствующих уровней атома Fe. С другой стороны, a - и e -уровни π -электронов кольца C_6H_6 , как связывающие, так и разрыхляющие, расположены глубже соответствующих уровней цикла H_5 (см. рис. 2). Поэтому можно полагать, что условия взаимодействия при образовании донорно-акцепторных связей в дибензолхроме наименее благоприятны, так как занятые орбиты C_6H_6 расположены глубоко, а свободные орбиты Cr лежат сравнительно высоко и соответствующие связи должны быть, вероятно, слабыми. Дативные же связи могут быть прочными, так как занятые $d_{e_{2g}}$ -орбиты Cr и свободные e_{2g} -орбиты колец могут быть близки по энергии (см. рис. 3). С другой стороны, в случае ферроцена, расстояние между более низко лежащими свободными а. о. Fe и более высокими

* В нашей работе ⁽¹⁾ допущена ошибка: все встречающиеся в таблице и тексте значения дипольных моментов должны быть умножены на 4,8.

π -орбитами C_5H_5 должно быть меньше, чем в дибензолхроме, так что следует ожидать повышения роли донорно-акцепторных связей, тогда как условия для дативного взаимодействия в ферроцене менее благоприятны. В связи с изложенным представляет интерес рассмотрение молекулы хромоцена $(C_5H_5)_2Cr$, имеющей такой же центральный атом, как дибензолхром и такие же лиганды, как ферроцен, которая должна занимать промежуточное положение между $(C_5H_5)_2Fe$ и $(C_6H_6)_2Cr$.

В настоящей работе мы произвели расчет м. о. хромоцена по методу Рунтаана в его обобщенной форме для радикалов ⁽⁴⁾ (поскольку $(C_5H_5)_2Cr$

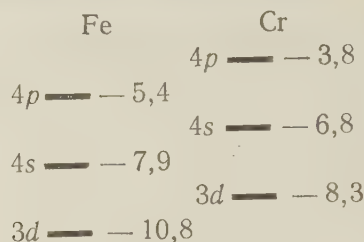


Рис. 1. Расположение атомных электронных уровней в атомах Fe и Cr (в эВ)

имеет два неспаренных электрона). При расчете были сделаны упрощающие предположения, аналогичные тем, которые были приняты в нашей предыдущей работе ⁽¹⁾. Молекулярные орбиты $(C_5H_5)_2Cr$ и их энергии приведены в табл. 1.

Таблица 1

Симметрия	Связывающие м. о.		Разрыхляющие м. о.
	вид орбит	энергия, эВ	энергия, эВ
a_{1g}	$0,97a_{1g} + 0,25s$	-13,71	+1,74
a'_{1g}	d_{z^2}	-4,82	—
a_{1u}	$0,99a_{1u} + 0,06p_z$	-13,12	+3,73
e_{1g}	$0,92e_{1g} + 0,39d_{xz}$	-10,56	+7,94
e_{1u}	$0,94e_{1u} + 0,35p_x$	-9,82	+4,05
e_{2g}	$0,55e_{2g} + 0,83d_{xy}$	-5,22	+5,88
e_{2u}	—	—	+4,00

Основное состояние $(C_5H_5)_2Cr$ имеет вид

$$(a_{1g})^2(a_{1u})^2(e'_{1g})^4(e_{1u})^4(e_{2g})^3(a_{1g})^1 \quad (A)$$

Другое возможное триплетное состояние

$$(a_{1g})^2(a_{1u})^2(e_{1g})^4(e_{1u})^4(a_{1g})^2(e_{2g})^2 \quad (B)$$

при котором оба неспаренных электрона находились бы в дважды вырожденном уровне

e_{2g} , лежащем выше уровня a'_{1g} , занятого парой электронов, отвергается тем, что для B не удастся получить самосогласованные м. о. Этот вывод об основном состоянии находится в согласии с сделанным нами ранее при рассмотрении валентных состояний хромоцена ⁽⁵⁾. Рассчитанные энергии уровней e_{2g} и a'_{1g} (соответственно -5,22 и -4,82 эВ) оказались близкими, так что в непосредственной близости от основного состояния может находиться диамагнитное состояние

$$(e_{2g})^4(a'_{1g})^0. \quad (B)$$

Это показывает, что наблюдаемый парамагнетизм хромоцена и отсутствие у него равновесия между пара- и диамагнитной формами обусловлены не значительным отличием в энергиях верхних занятых электронных уровней, а отличием в энергиях исходных валентных состояний приводящих к молекулярным состояниям A и B (соответственно, 128 и 187 ккал).

Последний вывод относится не только к $(C_5H_5)_2Cr$, но, по-видимому, и к другим ароматическим комплексам. У всех рассмотренных нами молекул верхними занятыми уровнями являются уровни симметрии e_{2g} и a_{1g} , причем эти уровни близки по энергии. При этом в $(C_5H_5)_2Fe$ и $(C_5H_5)_2Co^+$ уровень e_{2g} расположен выше a'_{1g} , а у соединений Cr происходит инверсия (вероятно, из-за большей роли дативных связей) и уровень e_{2g} оказывается ниже a'_{1g} . По-видимому, в ароматических комплексах металлов, уровни a_{1g} и e_{2g} близки к случайному вырождению. Такой вы-

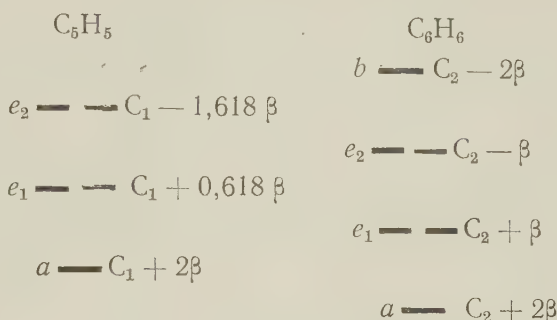


Рис. 2. Расположение уровней π -электронов по примитивному методу м.о. — л.к.а.о. в циклах C_5H_5 и C_6H_6 ($C_2 < C_1$)

относительно симметрии верхних занятых уровней и их квази-вырождения подтверждается опытными данными Мак-Коннела ⁽⁶⁾ по электронному парамагнитному резонансу ванадицена $(C_5H_5)_2V$, для которого най-

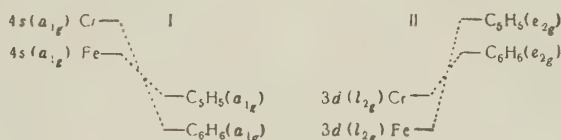


Рис. 3. Взаимное расположение орбит, участвующих в образовании донорно-акцепторных связей типа a_{1g} (I) и дативных связей типа e_{2g} (II)

то, что три его неспаренных электрона распределены по уровням $(e_{2g})^2 a'_{1g})^1$ *.

Наличие трех близких по энергии уровней (двух уровней e_{2g} и уровня a'_{1g}) должно приводить к тому, что, с точки зрения энергий м. о., разница между состояниями с разным распределением электронов по уровням a'_{1g} и e_{2g} должна быть невелика. Это подтверждает сделанное ранее предположение о том, что число неспаренных электронов в ароматических комплексах определяется разностью энергий исходных валентных состояний.

Потенциал ионизации хромоцена (энергия верхнего занятого уровня) равен 4,82 эв, что составляет 70% от опытного значения (6,90 эв).

* В работе Ямадзаки (?) по расчету $(C_5H_5)_2Fe$ верхний занятый уровень имеет симметрию e_{1u} . Это представляется нам маловероятным в свете полученных нами результатов по расчету м. о., валентных состояний и опытных данных по парамагнитному резонансу ванадицена.

Коэффициенты при а. о. в м. о. хромоцена приводят к следующему распределению заряда: $+1,70$ заряда электрона на атоме Сг и $-0,17$ на каждом атоме С. Заряд на атоме Сг оказался, таким образом, значительно больше, чем на атоме Fe в $(C_5H_5)_2Fe (+0,68)$. Этот результат согласуется с существенным отличием в свойствах ферроцена и хромоцена. Как известно из химических данных, $(C_5H_5)_2Cg$ сильно отличается от типично-ковалентных бис-циклопентадиенильных соединений, приближаясь к ионному $Mn^{2+}(C_5H_5^-)_2$, что проявляется в мгновенной метатетической реакции с $FeCl_2$ (с выходом ферроцена в 70%), гидролизе кислотами, электропроводности⁽⁸⁾. К такому же выводу о значительном ионном характере $(C_5H_5)_2Cg$ и его близости к $(C_5H_5)_2Mn$ привело изучение и-к спектров⁽⁹⁾. С другой стороны, заряд на атоме Сг в $(C_5H_5)_2Cg$ близок найденному для $(C_6H_6)_2Cg (+1,47)$, в согласии с малым дипольным моментом смешанного комплекса $(C_6H_6)Cg(C_5H_5)$ (между 0 и 0,4D)⁽¹⁰⁾. Близость зарядов на Сг в бис-циклопентадиенильном и дибензольном соединениях и заметный ионный характер $(C_5H_5)_2Cg$ позволяют высказать предположение, что и $(C_6H_6)_2Cg$ должен быть частично ионной молекулой в которой роль анионов играют бензольные кольца (подобно тому, как они переходят в состояние анионов при взаимодействии со щелочными металлами).

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

Поступило
27 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, ДАН, 128, № 6, 1234 (1959). ² C. C. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951). ³ E. Ruch, E. O. Fisher, Z. Naturforsch., 7b, 676 (1952). ⁴ J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., 20, 571 (1954). ⁵ Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, ЖНХ, 3, 2721 (1958). ⁶ Н. М. McConnell, W. W. Porterfield, R. E. Robertson, J. Chem. Phys., 30, 442 (1959). ⁷ M. Yamazaki, J. Chem. Phys., 23, 1260 (1955). ⁸ G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 95 (1956). ⁹ H. P. Fritz, Chem. Ber., 92, 780 (1959). ¹⁰ E. O. Fischer, S. Schreiner, ibid., 92, 938 (1959).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. БРУСЕНЦЕВА и П. И. ДОЛИН

РАДИОЛИЗ РАСТВОРОВ КВГ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОТОНОВ
С ЭНЕРГИЕЙ 660 Мэв

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 20 XI 1959)

В последние годы появились работы, в которых исследовался радиолиз водных растворов под действием протонов, дейтронов и гелионов различных энергий (¹⁻⁴). Было подтверждено, что с ростом плотности ионизации, производимой частицей, или с ростом величины потери энергии на единицу длины пути — dE/dx выходы молекулярных продуктов радиолиза воды растут, выходы радикальных продуктов падают.

Представляло интерес провести исследование с тяжелым излучением на только высокой энергии, чтобы величина — dE/dx была близка к величине, характеризующей легкое излучение. В этом случае различие между тяжелым и легким излучением может возникнуть за счет эффекта, вызываемого лобовыми столкновениями частиц с ядрами. При действии электронного излучения лобовые столкновения не могут вызвать никакого дополнительного эффекта. В случае протонов, обладающих энергией в сотни Мэв, лобовые столкновения вызовут образование многозарядных ионов. Эти ионы образуются за счет выбивания из молекул ядер, несущих на себе остатки электронной оболочки. Многозарядные ионы в этом случае обладают достаточно высокой энергией, чтобы производить ионизацию и возбуждение молекул на своем пути. Имея высокий заряд и сравнительно небольшую скорость, ионы будут создавать очень высокую плотность ионизации и таким образом оказывать влияние на радиационно-химические процессы. Для тяжелых частиц с не очень высокой энергией такой эффект невозможен.

Настоящая работа проведена с протонами, ускоренными до 660 Мэв, для которых можно ожидать эффекта лобовых столкновений. По величине dE/dx они близки к электронам с энергией 1 Мэв. Известно, что 1 Мэв электроны и γ -излучение Co^{60} вызывают одни и те же радиационно-химические процессы. Поэтому в нашей работе было проведено сравнение радиолиза водных растворов под действием γ -излучения Co^{60} и протонов с энергией 660 Мэв.

Основной трудностью в работе с протонами указанной энергии является определение энергии, поглощенной раствором. Чтобы определить эту величину, измерялся полный поток протонов, падающий на площадь 1 см². Известно, что 660 Мэв протоны теряют в воде 2,1 Мэв энергии на 1 см пути (⁵). Отсюда можно рассчитать дозу, поглощенную 1 см³ раствора, зная полный поток протонов. Для определения потока протонов использовались два метода. Один метод заключался в том, что на пути протонного пучка ставилась графитовая пластинка, известного размера и толщины. Под действием протонов образуется радиоактивный углерод C^{11} с периодом полураспада 20 мин. Измеряя активность графита после облучения на торцевом счетчике, можно рассчитать полный поток протонов по следующей формуле:

формула:
$$I = \frac{ne^{\lambda\tau}}{\sigma_{\text{C}}\eta(1 - e^{-\lambda t})}$$
, где n — число частиц, зарегистрированных счетчиком за единицу времени, λ — постоянная распада C^{11} , τ — время от

конца облучения до момента измерения, σ — сечение реакции, равное 34 мбарн, η — эффективность регистрации позитронов, t — время облучения, N_c — число ядер углерода в слое, в котором отсутствует самопоглощение и из которого выходит такое же число β -частиц, как и из слоя бесконечной толщины. Для используемых пластинок $N_c = 96 \cdot 10^{21}$ атомов.

Вторым методом определения потока протонов являлось измерение его с помощью ионизационной камеры, откалиброванной по цилиндру Фарадея. Результаты, полученные разными методами, отличаются на 25—30 %.

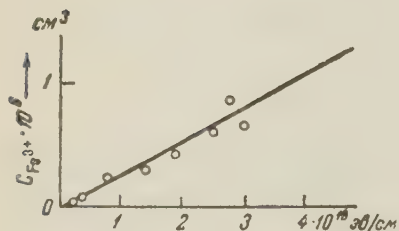


Рис. 1. Зависимость концентрации Fe^{3+} от дозы

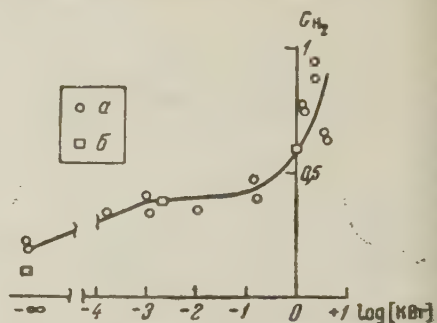


Рис. 2. Зависимость выхода водорода от $\log [\text{KBr}]$: а — протоны с энергией 660 Мэв, б — γ -излучение Co^{60}

Дозиметрия проводилась с графитовыми пластинками, опыты с ионизационной камерой использовались для проверки правильности этих результатов. Исследование проводилось с дозиметрическим раствором FeSO_4 , с эвакуированными растворами KBr и с чистой водой. В растворах FeSO_4 определялся $G(\text{Fe}^{3+})$. Измерение концентрации Fe^{3+} проводилось спектрофотометрически при длине волны 304 мμ. Полученные результаты представлены на рис. 1. Прямая линия изображает накопление трехвалентного железа с ростом дозы, если принять, что для протонного излучения $G(\text{Fe}^{3+})$ равен 15,6, т. е. имеет ту же величину, что и для γ -излучения Co^{60} . Точки — результаты опытов, в которых доза определялась по активации графитовых пластинок. Из рис. 1 видно, что в пределах ошибок опыта $G(\text{Fe}^{3+})$ имеет одинаковую величину как для γ -излучения, так и для 660 Мэв протонов. Средняя величина $G(\text{Fe}^{3+})$, полученная в этих опытах, составляет 16,9. Некоторое завышение $G(\text{Fe}^{3+})$ в сравнении с данными для γ -лучей Co^{60} вызвано, вероятно, неравномерностью протонного пучка, более интенсивного в центре. Облучение растворов FeSO_4 проводилось в стеклянных шариках с диаметром меньшим, чем размеры графитовых пластин. Поэтому средний поток протонов на 1 см² для графитовых пластин, по которому определялась доза, был ниже, чем истинный поток на шарик. Исследовалось также выделение водорода из эвакуированных растворов KBr . Количество образовавшегося водорода измерялось в вакуумной аналитической установке сжиганием на платиновой проволоке при температуре 180—200°. Полученные результаты представлены на рис. 2. Кривая, изображенная на этом рисунке, дает зависимость выхода водорода от $\log [\text{KBr}]$. $G(\text{H}_2)$ растет при увеличении концентрации KBr до 10^{-3} М, остается постоянным в интервале концентраций 10^{-3} — 10^{-2} М и вновь растет при дальнейшем росте концентрации KBr . Аналогичный ход зависимости $G(\text{H}_2)$ от $\log [\text{KBr}]$ был получен для γ -излучения Co^{60} (6). Более высокие значения выходов, полученные для γ -излучения, объясняются различными условиями проведения облучения. В опытах с γ -излучением измерения проводились методом мембранных ячеек, при котором выделяющийся в растворе водород переводится частично в газовую фазу, а при облучении протонами весь водород оставался в растворе. Чтобы подтвердить пра-

тельность этого предположения, были проведены опыты с γ -излучением по методике, описанной выше. Полученные величины $G(\text{H}_2)$ (рис. 2,б) совпадают с результатами для протонов с энергией 660 Мэв.

Таким образом, исследование радиолиза водных растворов FeSO_4 и KBr показало, что радиационно-химические явления определяются только одной характеристикой излучения — величиной потери энергии на единицу пути — dE/dx .

Однако определение выхода водорода из чистой эвакуированной воды мало расхождение для γ -лучей и протонов. Вода для этих опытов очищалась следующим образом. Дважды перегнанная вода облучалась γ -излучением Co^{60} для разрушения органических загрязнений и ультрафиолетовыми лучами — для разрушения H_2O_2 , образующейся под действием γ -лучей. Затем вода перегонялась в кварцевой аппаратуре. Электропроводность воды, очищенной таким методом, составляла $0,7\text{--}0,6 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Выход водорода из воды, облученной γ -лучами, составляет 0,07 молек./100 эв. Концентрация H_2 при этом равна $5\text{--}6 \cdot 10^{-9}$ моля/см³. Для 660 Мэв протонов $G(\text{H}_2)$ равен 0,15—0,19. Разница выходов водорода при действии протонов с энергией 660 Мэв и γ -излучения Co^{60} может быть объяснена двояким образом. Возможно, что это расхождение вызывается эффектами лобовых столкновений. Многозарядные ионы, возникающие при этом в воде, вызывают процессы, характерные для тяжелого излучения, для которого выход водорода значительно выше, чем для γ -лучей. Однако эта небольшая разница может быть связана и со следами примесей, к которым очень чувствителен выход водорода. Поэтому можно считать, что протоны с энергией 660 Мэв и γ -излучение Co^{60} вызывают одинаковые радиационные эффекты.

Поступило
10 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. H. Schuler, A. O. Allen, J. Am. Chem. Soc., 79, № 7, 1565 (1957).
² E. J. Hart, W. R. Rambler, S. R. Rochlin, Radiation Res., 4, № 5, 379 (1956).
³ H. A. Schwarz, J. M. Caiffay, G. Scholes, J. Am. Chem. Soc., 81, № 8, 1801 (1959).
⁴ N. F. Варт, R. H. Schuler, J. Phys. Chem., 63, № 6, 108 (1959).
⁵ Э. Сегре, ред., Экспериментальная ядерная физика, 1, ИЛ, 1955, стр. 163.
⁶ С. А. Брусенцева, П. И. Долин, Тр. I Всесоюз. совещ. о радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 3.
⁷ П. И. Долин, Сборн. работ о радиационной химии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 9.

П. А. ДЕМЧЕНКО и член-корреспондент АН СССР А. В. ДУМАНСКИЙ

КРИТИЧЕСКИЕ ОБЛАСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ В РАСТВОРАХ МЫЛ*

При увеличении концентрации растворов моющих веществ, в узкой области концентраций, называемой критической концентрацией мицеллообразования (к. к. м.), характерной для каждого вещества, истинный раствор скачкообразно переходит в коллоидный, что сопровождается изменением объемных свойств растворов моющих веществ (¹⁻³). Кроме к. к. м., в растворах отдельных мыл при повышении концентрации до 60—90 г/л

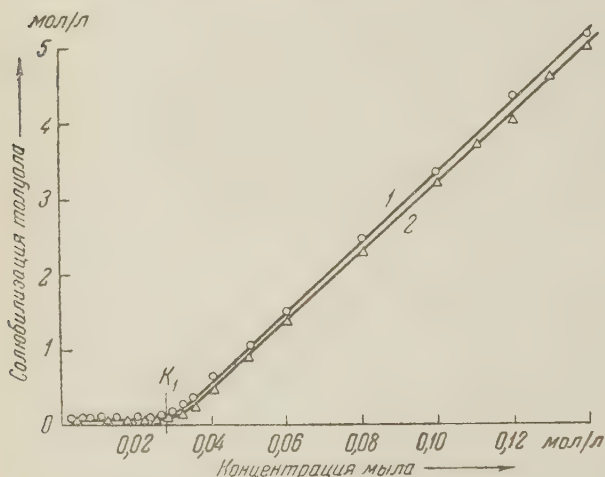


Рис. 1. Сольобилизация толуола в разбавленных растворах лаурината натрия (1) и лаурината калия (2)

наблюдалась вторая критическая область (^{2,1}). Недавно было высказано предположение, что в растворах мыл могут наблюдаться и другие граничные концентрации ассоциации (⁴). Систематические исследования в этой области еще не проводились. Изучение граничных концентраций ассоциаций в растворах поверхностно-активных веществ представляет значительный научный и практический интерес для расширения наших представлений о структуре и коллоидно-химических свойствах растворов ассоциированных

коллоидов. В последнее время к. к. м. используется для характеристики гидрофильно-олеофильного баланса моющих веществ и определения их практической эффективности (⁵).

В данной работе приведены результаты исследования граничных концентраций ассоциации в растворах лаурината натрия и лаурината калия методом определения сольобилизации. Образцы для исследования получали из чистой лауриновой кислоты и очищенных щелочей по методике, описанной ранее (^{6,7}). Для всей серии опытов растворы требуемой концентрации готовили из сухого порошкообразного лаурината натрия и лаурината калия при нагревании до образования гомогенного раствора мыла. Предельное количество сольобилизованного углеводорода в растворе мыла определялось по уменьшению объема в градуированной трубке прибора (⁸). Изучение влияния увеличения концентрации мыла на эффект сольобилизации показало, что растворение толуола в мыльном растворе становится заметным только при концентрации лаурината натрия и лаурината калия K_1 , равной около 0,026 мол/л (рис. 1). Более низкой концентрации растворы

* Работа доложена на секции коллоидной химии 8-го Менделеевского съезда в Москве 23 марта 1959 г.

указанных мыл солибилизирующей способностью практически не обладают. При увеличении концентрации растворов лаурината натрия и лаурината калия выше K_1 солибилизация толуола возрастает неравномерно, изменяясь в области граничных концентраций K_2 , K_3 и K_4 , соответственно равных около 0,28, 0,60 и 0,90 мол/л (рис. 2). Между критическими областями концентраций солибилизация толуола в исследованных растворах мыл изменяется практически прямолинейно, и ее можно характеризовать по тангенсу угла наклона экспериментальных кривых. Для участков K_1K_2 , K_2K_3 и K_3K_4 тангенс угла наклона для лаурината натрия соответственно равен 0,47; 0,81 и 1,11 и для лаурината калия 0,42; 0,43 и 1,00 (рис. 2). Интересно отметить, что первая критическая область K_1 близка по значению к критической концентрации мицеллообразования в растворах калий- и натрийлаурината, определенной другими независимыми методами (³, ⁵). Следовательно, критическая концентрация мицеллообразования моющих веществ может быть определена с достаточной точностью методом солибилизации.

В интервале концентраций между к. к. м. и второй критической областью солибилизирующая способность растворов лаурината натрия и лаурината калия практически одинаковая. При дальнейшем увеличении содержания мыла в растворе выше K_2 солибилизирующая способность растворов лаурината натрия возрастает быстрее, чем для растворов лаурината калия, т. е. для лаурината натрия она выше, чем для лаурината калия такой же концентрации. Критические области концентраций для калий- и натрийлаурината близко совпадают и изображаются аналогичными ломаными кривыми (рис. 2). В концентрированных растворах мыл существуют, по-видимому, и другие критические области концентраций, в которых, вследствие ступенчатого характера ассоциации, скачкообразно происходит перестройка внутренней структуры раствора. При этом образуются более олеофильные мицеллы, способные связывать большие количества углеводорода, чем мицеллярные структуры менее концентрированных растворов моющих веществ.

Явление солибилизации можно использовать для количественной характеристики практической ценности растворов моющих веществ (⁵, ⁶), олеофильности их мицеллярной структуры, критической концентрации мицеллообразования и других критических областей концентраций.

Поступило
2 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Kleven's, Chem. Rev., 47, 1 (1950). ² З. Н. Маркина, К. А. Попелова, П. А. Ребиндер, Тр. III Всесоюз. конф. по колл. химии, Изд. АН СССР, 1954, стр. 410. ³ M. E. L. McBain, E. Hutchinson, Solubilization and Related Phenomena, N. Y., 1955. ⁴ P. Ekwall, Koll. Zs., 136, 37 (1954). ⁵ П. А. Демченко, Маслoбoйно-жирoвая промышленность, № 7, 36 (1959). ⁶ А. В. Думанский, П. А. Демченко, ДАН, 78, 277 (1951). ⁷ П. А. Демченко, А. В. Думанский, Л. Г. Демченко, Колл. журн., 14, 164 (1952). ⁸ П. А. Демченко, Маслoбoйно-жирoвая промышленность, № 10, 22 (1959); Укр. хим. журн., 4, 746 (1958).

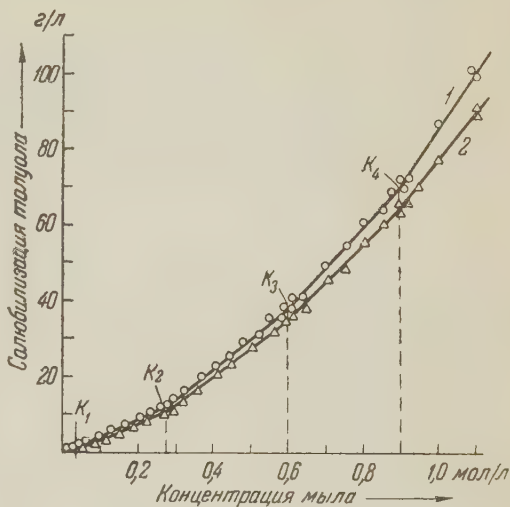


Рис. 2. Критические области концентраций в растворах лаурината натрия (1) и лаурината калия (2)

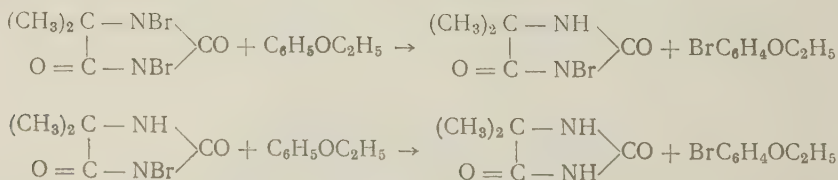
К. А. КОРНЕВ и Г. А. ЯНГОЛЬ

О МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СТАДИЯХ
В ИНИЦИИРОВАННОЙ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ ФЕНЕТОЛА
N,N-ДИБРОМ-5, 5'-ДИМЕТИЛГИДАНТОИНОМ В ДИХЛОРЕТАНЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 4 IX 1959)

Н. М. Эмануэль⁽¹⁾ обратил внимание на большую распространенность в цепных реакциях явлений макроскопической стадийности. Реальный цепной процесс, особенно в сложных химических системах, представляется не как простое осуществление одной и той же последовательности элементарных стадий от начала реакций до полного израсходования вещества, а в виде сложной реакции с отчетливыми изменениями режима по ходу ее. В наиболее показательной форме такое изменение режимов протекания цепной реакции было отмечено в реакциях окисления. Однако нам удалось показать существование макроскопической стадии и в такой цепной реакции, как бромирование фенетола, инициированное диазоминобензолом (ДААБ), где в качестве бромлирующего агента применялся N,N-дибром-5,5'-диметилгидантоин (ДБДМГ).

В предыдущих работах^(2,3) нами было показано, что процесс хлорирования фенетола в присутствии ДААБ развивается по цепному механизму с участием свободных радикалов, причем в реакции хлорирования принимает участие только один атом хлора, образуя, по-видимому, монохлорамин-N-хлорбензолсульфонамид. Четкое различие в характере процесса хлорирования фенетола, которое нами наблюдалось по расходованию N,N-дихлорбензолсульфонамида и N-хлорбензолсульфонамида, нами было объяснено с точки зрения их хлорирующей активности. При применении для этой реакции вместо N,N-дихлорбензолсульфонамида N,N-дибром-5,5'-диметилгидантоина оказалось, что несмотря на незначительное различие в активности атомов брома, находящихся в положении 1 и положении 3, и в этом случае наблюдается четкое проявление характера расходования одного и другого атомов брома. На рис. 1 представлена кинетическая кривая расходования галоидирующего агента для инициированной ДААБ реакции бромирования фенетола N,N-дибром-5,5'-диметилгидантоином согласно схеме:



Как можно видеть, кинетическая кривая расходования галоидирующего агента представляет ярко выраженный двухстадийный процесс. Начавшаяся относительно быстрая стадия бромирования фенетола, после израсходования одного атома брома, сменяется более медленной стадией реакции, соответствующей образуемому в процессе бромирования монобромамину-N-бром-5,5'-диметилгидантоину (БДМГ).

Образование монобромамина (БДМГ) и характер его бромлирующего действия по отношению его к фенололу нами доказан отдельными кинетическими опытами с заведомо известным препаратом БДМГ, полученным непосредственным бромированием диметилгидантоина в описанных в литературе условиях (4).

Кинетические опыты с БДМГ проводились в тех же условиях, что и для ДБДМГ, и отличались тем, что в качестве галоидирующего агента вносилось удвоенное количество БДМГ, точно соответствовавшее по содержанию брома опытам с ДБДМГ.

Кроме того, фенол в количестве 0,04 моля вносился в опыт двумя порциями — вторая часть фенола в количестве 0,02 моля добавлялась после израсходования одного атома брома.

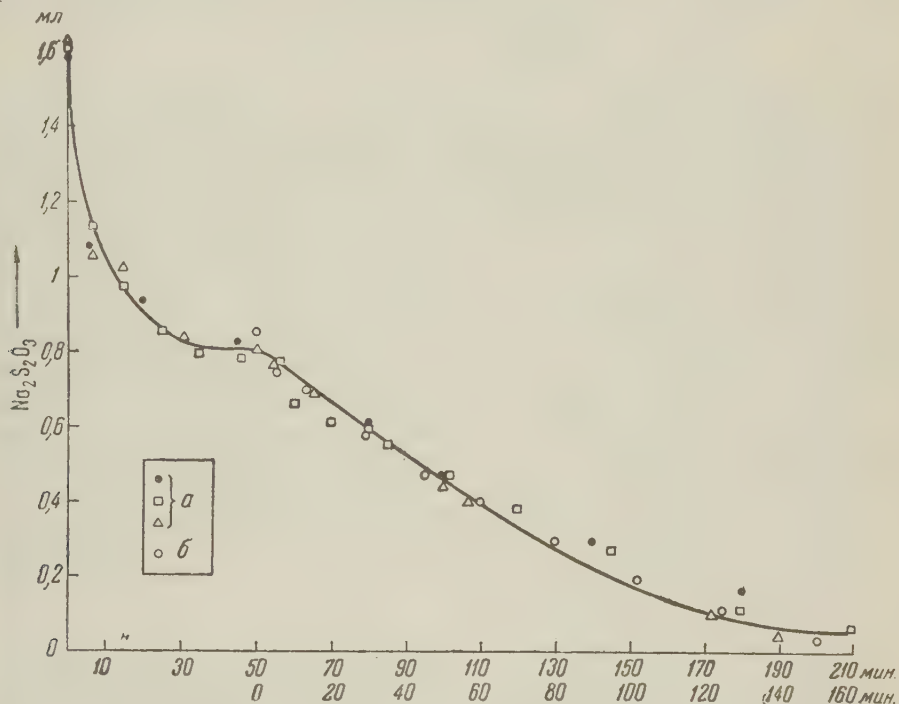


Рис. 1. Бромирование фенола ДБДМГ и БДМГ в дихлорэтане. а — фенол 0,04 мол., ДБДМГ 0,02 мол., ДААБ 0,0003 мол., гидрохинон 0,0004 мол.; б — фенол 0,04 мол., БДМГ 0,04 мол., ДААБ 0,0003 мол., гидрохинон 0,0004 мол.

В условиях этих кинетических опытов удавалось полностью воспроизводить состояние реакционной смеси в отношении ее состава, как и в опытах с ДБДМГ. Как в последних, так и в опытах с БДМГ к моменту реакции второго атома брома в реакционной смеси находились: галоидируемое вещество — фенол, продукт бромирования — бромфенол, галоидирующий агент — БДМГ, индуктор и антиокислитель. Результаты указанных кинетических опытов представлены на рис. 1 (кинетическая кривая обозначена светлыми кружками). Нетрудно убедиться, что она полностью совпадает с кинетической кривой, соответствующей монобромамину, образующемуся в опытах с ДБДМГ.

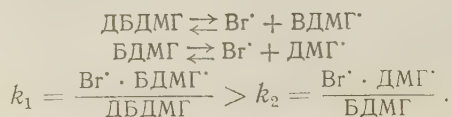
Таким образом, бромлирующее действие ДБДМГ при реакции его с фенолом проявляется в двух четко выраженных макростадиях. При этом образующийся в процессе реакции бромирования БДМГ вступает в реакцию с фенолом лишь после почти полного израсходования первого атома брома ДБДМГ. Расхождение как первого, так и второго атомов брома ДБДМГ описывается мономолекулярным законом

$$(\Delta X)_{\infty} - \Delta X = (\Delta X)_{\infty} \cdot e^{-kt},$$

где ΔX — количество галоидирующего агента, израсходованное к моменту времени t , а ΔX_{∞} — то же к концу реакции для каждого атома брома. Разность $(\Delta X)_{\infty} - \Delta X$ означает наличное количество галоидирующего агента в каждый момент времени.

Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой ДБДМГ и БДМГ представляет прямую линию. Вычисленные по ней константы скорости реакций равны $6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, соответственно.

Это явление можно объяснить на основании следующих предположений. Очевидно, ДБДМГ и БДМГ в процессе реакции под влиянием индуктора распадается по схеме:



Предположим, что $k_1 \gg k_2$. Тогда концентрация бром-атома будет зависеть от концентрации ДБДМГ, и диссоциация БДМГ будет подавлена. Отсюда следует, что диссоциация БДМГ на атомарный бром и радикал будет минимальной, пока в растворе существует ДБДМГ, в количестве, достаточном, чтобы сделать концентрацию ДМГ^{\cdot} настолько малой, что этот радикал не будет участвовать в развитии цепной реакции бромирования. Это предположение подтверждается опытами с добавкой в реакционную смесь ДМГ. В случае реакции бромирования ДБДМГ добавка ДМГ тормозит скорость реакции бромирования, что, вероятно, объясняется тем, что ДМГ реагирует с ДБДМГ с образованием БДМГ. После израсходования ДБДМГ влияние ДМГ исчезает и ДМГ, как показали опыты, не оказывает действия на ход реакции бромирования БДМГ.

Ввиду того что индуктор и антиокислитель в условиях опыта бромируются ДБДМГ, фенол вносился после исчерпывающего их галоидирования и определения нулевой точки бромирующего агента.

Институт химии полимеров и мономеров
Академии наук УССР

Поступило
29 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 117. ² К. А. Корнев, ДАН, 100, 1091 (1955). ³ К. А. Корнев, ДАН, 105, 720 (1955). ⁴ Orfeo O. Orzi, J. Meseri, цит. по Chem. Abstr. 44, 1950, p. 4423.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Н. МОЛИН, И. И. ЧХЕИДЗЕ, А. А. ПЕТРОВ, Н. Я. БУБЕН
и член-корреспондент АН СССР В. В. ВОЕВОДСКИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ
ПРИ РАДИОЛИЗЕ НЕКОТОРЫХ ЗАМОРОЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
МЕТОДОМ Э. П. Р.**






Разрыву химической связи при радиолизе органических соединений в конденсированной фазе может предшествовать внутримолекулярная и межмолекулярная передача энергии на значительные расстояния. Рассмотрению этого вопроса посвящено большое число исследований, в которых выводы о передаче энергии делаются как на основании химического анализа конечных продуктов (см., например

(¹)), так и на основании физических, например, спектроскопических измерений (²). Существенно новые возможности для исследования процессов передачи энергии открывает применение метода электронного парамагнитного резонанса (э. п. р.), который позволяет зафиксировать первичный акт разрыва химической связи и образования радикала, не осложненный вторичными химическими процессами.

В настоящей работе исследовалась передача энергии при радиолизе замороженных соединений I—III, перечисленных в табл. 1. Для исследования передачи энергии были использованы два пути. Во-первых, поскольку спектры э. п. р. простейших углеводородов — бензола (³), циклогексана (⁴) и линейных парафинов (⁴⁻⁶), облученных в замороженном виде, хорошо изучены, имеется возможность по виду спектра э. п. р. зафиксировать место разрыва химической связи в сложных молекулах I—III и таким образом проследить за передачей энергии. Во-вторых, передача энергии к ароматическому кольцу должна проявиться в уменьшении полного радиационного выхода радикалов ввиду того, что ароматические кольца в сложных молекулах оказывают при радиолизе защитное действие (⁷).

Исходя из этих соображений, мы сняли спектры э. п. р. соединений I—III, бензола и циклогексана, облученных быстрыми электронами (1,6 Мэв), при —120°, и исследовали кинетику накопления радикалов. Наряду с индивидуальными соединениями была исследована также смесь соединений I и II. Измерения проводились на установке, позволяющей записывать спектры э. п. р. в процессе облучения быстрыми электронами (⁸). Методика измерений подробно описана ранее (⁹), синтез и физико-химические свойства

Таблица 1

Соединение		G, рад/100 эв
I. 1,1-Дииклогексил- додекан		4,9
II. 1,1-Дифенил- додекан		0,42
III. 1-Фенил- 1-циклогексил- додекан		0,46
Смесь I и II (1:1 по объему)		0,73
Циклогексан		1,6
Бензол		0,16

соединений I—III описаны в работе (10). Бензол и циклогексан были химически чистые. Спектры э. п. р. исследованных соединений (в виде первых производных линий поглощения), снятые на частоте ~ 9400 Мгц, показаны на рис. 1 и 2.

Спектр соединения I содержит те же линии и имеет ту же четность, что и спектр облученного циклогексана, который создается циклогексильным радикалом $C_6H_{11}^\cdot$ (4). Таким образом, при облучении соединения I сбразуются в значительных количествах радикалы циклогексильного типа. Ухудшение разрешения сверхтонкой структуры спектра э. п. р. при переходе от циклогексана к соединению I можно объяснить наложением спектров от изомерных радикалов общей формулы $RC_6H_{10}^\cdot$. Однако следует отметить, что в спектре соединения I имеются дополнительные линии (отмечены стрелками), лежащие за пределами спектра циклогексильного радикала, которые, по-видимому, следует приписать радикалам, образующимся при разрыве C—H-связи в линейной цепочке молекулы I. Известно (4-6), что спектры э. п. р. радикалов линейных углеводородов имеют протяженность порядка 150—160 эрст. Таким образом, в случае соединения

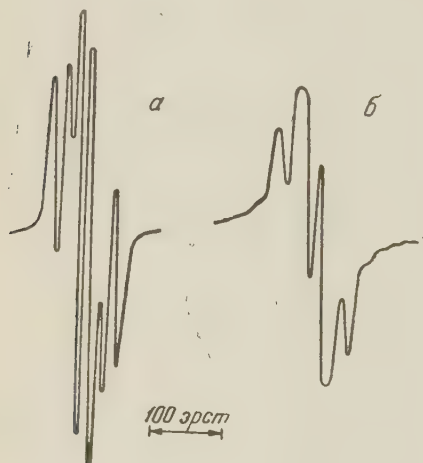


Рис. 1. Спектры э. п. р. облученных: а — циклогексана, б — I (-120°)

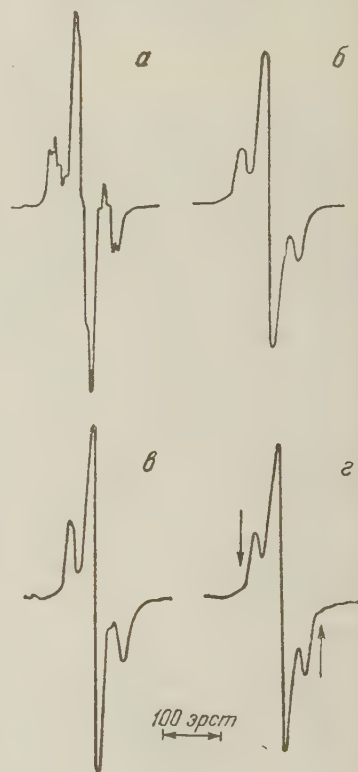


Рис. 2. Спектры э.п.р. облученных: а — бензола, б — II, в — III, г — смеси I и II, 1 : 1 по объему (-120°)

I образуются радикалы, соответствующие разрыву C—H-связи как в кольце, так и в линейной цепочке.

Спектры облученных соединений II и III одинаковы и аналогичны спектру облученного бензола. Это означает, что в случае соединений II и III, как и в случае бензола (3), образуются радикалы только двух типов — один за счет отрыва атома H от бензольного кольца и второй — за счет присоединения атома H к бензольному кольцу. Отсутствие дополнительной сверхтонкой структуры в соединениях II и III и несколько худшее разрешение компонент основного триплета по сравнению с бензолом очевидно связано с отсутствием внутреннего вращения (3). Весьма существенно, что в спектрах исследованных соединений отсутствуют линии, соответствующие разрыву C—H-связей в линейной цепочке (II и III) и циклогексильному кольце (III). В случае смеси соединений I и II спектр э. п. р. близок к спектру соединения II. Несколько худшее разрешение спектра смеси и наличие

дополнительных плечиков (отмечены стрелками) можно объяснить наложением небольшой примеси спектра соединения I. Таким образом, при облучении смеси радикалы образуются преимущественно на молекулах II.

Проведенный анализ спектров показывает, что в молекулах II и III первичный разрыв химической связи осуществляется только в бензольном кольце. Следовательно энергия, полученная различными группами молекул II и III успевает до разрыва химической связи перераспределиться и перейти в бензольное кольцо. В случае смеси соединений I и II такой внутримолекулярной передаче энергии сопутствует передача энергии от молекул I к молекулам II. Сложный характер спектра в случае соединения I не позволяет установить, имеется ли направленная внутримолекулярная передача энергии.

Начальные участки кривых накопления радикалов представлены на рис. 3. В соединениях, содержащих бензольные кольца, вплоть до дозы 100 Мрад не наблюдается отклонения от линейного закона накопления. В соединении I и циклогексане линейность нарушается уже при дозах 10—30 Мрад. Радиационные выходы радикалов G_R , найденные из начальных линейных участков кривых накопления, приведены в табл. 1.

Следует прежде всего

отметить, что в соединениях II и III, содержащих бензольные кольца, выход радикалов на порядок меньше, чем в соединении I. Этот результат подтверждает сделанный на основе анализа спектра вывод о передаче энергии в бензольное кольцо. При отсутствии такой передачи и независимом образовании радикалов на различных частях молекулы выходы радикалов в случае соединений II и III должны были бы быть близкими к выходу в случае соединения I, поскольку электронная доля насыщенных групп в молекулах II и III составляет примерно 50 и 75% соответственно. Передача энергии в бензольное кольцо позволяет объяснить практически одинаковое значение выхода радикалов для молекул II и III. Энергия, полученная этими молекулами, полностью сосредоточивается в бензольном кольце и выход радикалов определяется лишь устойчивостью кольца.

Низкое значение радиационного выхода для смеси соединений I и II является убедительным подтверждением вывода о передаче энергии от I к II. Выход радикалов при отсутствии взаимодействия компонентов смеси должен был бы составить $\gamma_I G_I + \gamma_{II} G_{II} \cong 2,5$, что значительно выше найденного на опыте (γ_I и γ_{II} — электронные доли молекул I и II в смеси). В то же время следует отметить, что радиационный выход в смеси оказался несколько большим, чем в случае соединения II. Этот результат, так же как и худшее разрешение спектра смеси, указывает, что не вся энергия, полученная молекулами I, успевает до акта разрыва химической связи перейти к молекулам II. Если предположить, что увеличение G_R в смеси целиком обусловлено образованием радикалов из молекул I, то можно показать, что около 10% молекул I не успевают передать свою

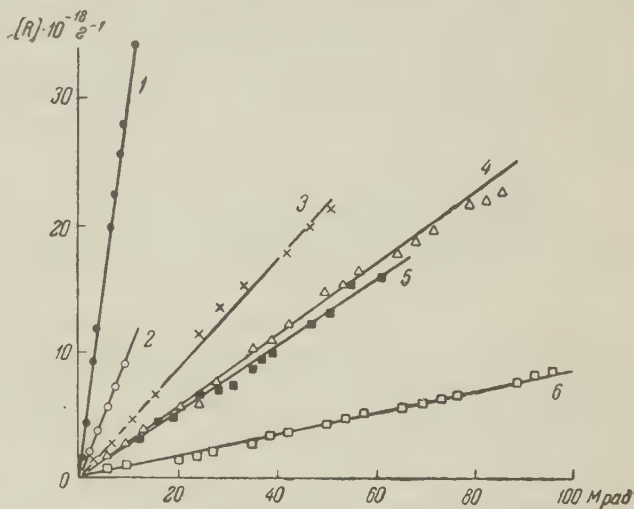


Рис. 3. Кинетика накопления радикалов (-120°). 1 — I, 2 — циклогексан, 3 — смесь I и II 1 : 1 (по объему), 4 — III, 5 — II, 6 — бензол

энергию. Возможно, что это связано с недостаточной эффективностью межмолекулярной передачи энергии. Не исключено, однако, что замороженная смесь I и II недостаточно однородна, что тоже может затруднять передачу энергии к молекулам II.

Отметим, что радиационные выходы радикалов в соединениях II и III почти втрое превышают выход радикалов в бензоле. Уменьшение радиационной стойкости молекулы при введении алкильного заместителя в бензольное кольцо является хорошо известным фактом (¹¹), однако, это уменьшение обычно связывают с возможностью разрыва связей в боковых цепочках. Поскольку, как это следует из анализа спектров э. п. р., при радиоллизе соединений II и III радикалы образуются вследствие разрыва C — H-связей только в бензольном кольце, указанное различие в выходах радикалов можно приписать уменьшению устойчивости бензольного кольца при введении в него заместителя.

В заключение авторы выражают благодарность Г. К. Вороновой за помощь при проведении опытов и при обработке результатов измерений.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
4 XI 1959

Институт химической физики,
Институт геологии и разработки горючих ископаемых
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. P. Manion, M. Burton, J. Phys. Chem., 56, 560 (1952). ² H. T. J. Chilton, G. Porter, J. Phys. Chem., 63, 904 (1959). ³ И. И. Чхендзе, Ю. Н. Молин и др., ДАН, 130, № 6 (1960). ⁴ Н. Я. Черняк, Н. Н. Бубнов и др., Оптика и спектроскопия, 6, 564 (1959). ⁵ B. Smaller, M. S. Matheson, J. Chem. Phys., 28, 1169 (1958). ⁶ R. S. Alger, T. H. Anderson, L. A. Webb, J. Chem. Phys., 30, 695 (1959). ⁷ Л. Т. Бугаенко, Т. С. Никитина и др., Химическое действие ионизирующих излучений, М., 1958. ⁸ Ю. Н. Молин, А. Т. Корицкий и др., ДАН, 123, 882 (1958). ⁹ А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, и др., Высокомолекулярные соединения, 1, 1182 (1959). ¹⁰ С. Р. Сергеев, Л. Н. Квитковский и др., ДАН, 120, 541 (1958). ¹¹ M. Burton, S. Gordon, R. R. Hentz, J. Chim. Phys., 48, 190 (1951).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Е. МИХАЙЛЕНКО и академик Викт. И. СПИЦЫН

**НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВЛИЯНИИ РАДИОАКТИВНОСТИ ТВЕРДОЙ
ФАЗЫ НА ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА**

В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ авторы показали, что скорость изотопного обмена серы при температуре 840° в системе $K_2\overset{x}{S}O_4-SO_3$ существенно зависит от удельной радиоактивности примененного препарата $K_2\overset{x}{S}O_4$. В изученном интервале активностей от 0,02—0,03 до 16,2 мСи/г максимальная степень обмена наблюдалась при удельной активности сульфата калия, равной 2—2,3 мСи/г.

В настоящее время исследование распространено на препараты K_2SO_4 с более высокой удельной активности (до ~130 мСи/г). Новые данные, подтверждая предыдущие результаты, позволяют несколько разъяснить механизм наблюдаемого явления. Аппаратура и методика проведения опытов были аналогичны описанным в ⁽¹⁾. Часть образцов готовилась добавлением небольших количеств высокоактивного по S^{35} Na_2SO_4 в раствор химически чистого K_2SO_4 . Ранее было установлено, что примесь Na_2SO_4 не влияет на скорость изотопного обмена серы в системе $K_2\overset{x}{S}O_4-SO_3$. Образцы $K_2\overset{x}{S}O_4$ с наиболее высокой удельной радиоактивностью приготовились путем нейтрализации меченой $H_2\overset{x}{S}O_4$ химически чистым КОН. В табл. 1 и на рис. 1 приведены полученные результаты.

Таблица 1

Изотопный обмен в системе $K_2SO_4-SO_3$ при 840°

препарата K_2SO_4	Введенная примесь Na_2SO_4 в %	Наблюдаемая удельн. активн. в имп/мин·г	Абсолютн. активн. в мСи/г	Число опытов	Степень обмена (средняя) в %
1	0,04	$6,44 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	5	11,7
2	0,1	$9,37 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	6	11,5
3	—	$5,50 \cdot 10^3$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	5	14,2
4	0,1	$12,1 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	7	24,5
5	0,1	$12,5 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	4	26,7
6	0,4	$72,6 \cdot 10^3$	2,0	5	65,5
7	0,4	$80,4 \cdot 10^3$	2,3	5	66,9
8	0,5	$13,5 \cdot 10^3$	3,0	4	60,9
9	2,6	$28,2 \cdot 10^3$	7,8	5	33,3
10	3,0	$58,5 \cdot 10^3$	16,2	4	36,6
11	2,0	$96,4 \cdot 10^3$	27,1	4	31,4
12	1,8	$12,3 \cdot 10^3$	34,6	7	25,2
13	—	$55,1 \cdot 10^3$	61,1	4	31,5
14	—	$74,7 \cdot 10^3$	74,9	5	43,2
15	—	$17,6 \cdot 10^3$	98,8	4	52,8
16	—	$21,2 \cdot 10^3$	131,3	8	85,5

Скорость изотопного обмена при удельной радиоактивности $K_2\overset{x}{S}O_4$ порядка 0,02—0,03 мСи/г является практически постоянной. Она начинает повышаться, когда активность препарата переходит уровень 0,05 мСи/г

и достигает максимума при удельной активности $K_2^{35}SO_4$ порядка 2—2,5 мСи/г (степень обмена около 66% за 10 мин.). Дальнейшее повышение удельной активности сульфата калия от 3 мСи/г до 35 мСи/г приводит к понижению степени обмена до 25%. При удельной активности K_2SO_4 , равной 61 мСи/г, степень обмена начинает вновь возрастать и для препарата с удельной активностью 131 мСи/г она составляет 85% за 10 мин. Можно предположить, что увеличение степени изотопного обмена

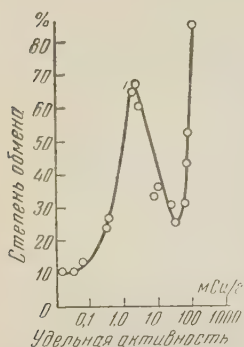


Рис. 1. Зависимость степени изотопного обмена от удельной активности $K_2^{35}SO_4$

для препаратов с удельной активностью от сотых долей до 2—3 мСи/г связано с возникновением положительных зарядов на поверхности твердой фазы за счет непрерывного излучения β -частиц. По-видимому, изотопный обмен серы идет путем взаимодействия SO_3 с ионами SO_4^{2-} на поверхности сульфата калия и образования в качестве промежуточного соединения ионов $S_2O_7^{2-}$. Условия для их образования будут более благоприятны при наличии повышенного числа положительно заряженных активных центров. Понижение степени изотопного обмена для препарат с удельной активностью от 3 до 35 мСи/г, возможно, зависит от частичной нейтрализации положительных зарядов активных центров обильно излучаемыми электронами. Во всяком случае измерение энергии активации (см. далее) подтверждает предположение о разных механизмах реакции изотопного обмена в зависимости от удельной активности препаратов $K_2^{35}SO_4$.

Резкое возрастание степени обмена при увеличении удельной активности $K_2^{35}SO_4$ свыше 35 мСи/г, вероятно, имеет уже другой механизм по сравнению с первой ветвью кривой рис. 1. Здесь, нужно полагать, решающую роль начинают играть чисто радиационные явления, состоящие в усиленном активировании ионов SO_4^{2-} и отдельных атомов кристаллической решетки, а также молекул SO_3 под энергетическим действием излучаемых β -частиц. В следующем сообщении (²), где описывается действие внешнего электронного облучения на изотопный обмен в системе $K_2^{35}SO_4—SO_3$, будет показано, что как раз в этой области, при дозе $3 \cdot 10^{16}$ эв, что соответствует радиоактив-

Таблица 2

Константы скоростей реакции изотопного обмена между $Na_2^{35}SO_4$ различной удельной активности и газообразным SO_3

№ препарата Na_2SO_4	Абс. активн. в мСи/г	Т-ра в °С	Степень обмена в %	Константа скорости, $k \cdot 10^2$	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	$\ln(k \cdot 10^2)$	$E = A \cdot R$ в ккал/моль
1	$1,7 \cdot 10^{-2}$	700	14,7	1,590	10,27	0,4637	24 ± 2
		750	24,9	2,864	9,77	1,051	
		800	38,1	4,894	9,32	1,587	
		840	49,2	6,772	8,98	1,914	
2	1,02	700	25,8	2,984	10,27	1,0824	23 ± 2
		750	46,8	6,212	9,77	1,8251	
		800	64,7	10,41	9,32	2,3421	
		840	73,1	13,13	8,98	2,5754	
3	10,7	700	24,3	2,784	10,27	1,0300	19 ± 2
		740	36,0	4,464	9,90	1,4960	
		800	56,0	8,210	9,32	2,1050	
		840	69,3	11,810	8,98	2,4469	
4	24,5	700	20,4	2,282	10,27	0,8252	18 ± 2
		740	26,9	3,134	9,90	1,1400	
		790	34,7	4,263	9,41	1,451	
		830	56,9	8,418	9,07	2,125	

ому сульфату калия с удельной активностью 32 мСи/г, начинает замечать действие ускоренных электронов на изучаемый процесс.

Некоторые факторы, влияющие на скорость изотопного обмена в системе $K_2SO_4-SO_3$, были подвергнуты более подробному изучению. Можно было думать, что присутствие в препарате K_2SO_4 хлор-ионов, появляющихся в процессе распада S^{35} , ускоряет процесс обмена в системе $K_2SO_4-SO_3$. Для

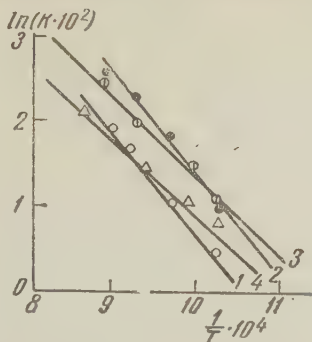


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции изотопного обмена в системе $Na_2SO_4-SO_3$ от обратной температуры

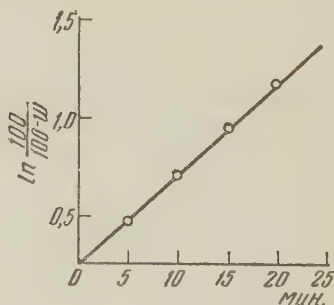


Рис. 3. Зависимость $\ln \frac{100}{100-W}$ от времени при реакции изотопного обмена между Na_2SO_4 и SO_3

проверки этого предположения были проведены опыты с препаратом сульфата калия, удельная активность которого была примерно 0,06 мСи/г, содержание в нем KCl 0,12%. Степень изотопного обмена составила 1,6% и, таким образом, оказалась практически одинаковой с препаратом без добавок.

При изучении процесса изотопного обмена в системе $K_2SO_4-SO_3$ нас интересовало, изменяется ли величина энергии активации реакции обмена при увеличении содержания радиоактивного изотопа в исследуемом сульфате. От применения K_2SO_4 в том случае пришлось отказаться, поскольку температура, при которой могла бы изучаться кинетика процесса, превышала 1000° , что могло повлечь за собою термическую диссоциацию соли. Необходимые измерения кинетики изотопного обмена были проделаны для системы $Na_2SO_4-SO_3$ с различными по величине радиоактивности препаратами сульфата натрия. Результаты измерений представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Энергия активации определялась по формуле Аррениуса $K = K_0 e^{-E/RT}$. Константа скорости реакции рассчитывалась по формуле $\ln \frac{100}{100-W} = kt$, где W — степень обмена, — время проведения опытов 10 мин. Возможность применения этого уравнения определяется линейной зависимостью левого члена равенства от времени (рис. 3). Из представленных данных видно, что механизм реакции изотопного обмена между Na_2SO_4 и SO_3 изменяется при переходе от препаратов с удельной активностью 0,02 и 1 мСи/г к 11 и 25 мСи/г. Зависимость скорости изотопного обмена в системе $Na_2SO_4-SO_3$ от удельной активности Na_2SO_4 имеет тот же характер, что и в системе $K_2SO_4-SO_3$. Сульфаты натрия и калия близки по своей природе. Все это позволяет делать аналогичные выводы для механизма обмена в системе $K_2SO_4-SO_3$.

Процесс изотопного обмена серы в изученной нами системе четко разделяется на две фазы: в течение короткого промежутка времени, порядка 5 мин.,

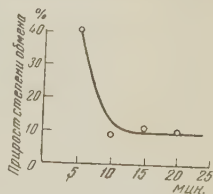


Рис. 4. Изменение скорости изотопного обмена в системе $Na_2SO_4-SO_3$

скорость обмена является очень значительной — обмен достигает 40% — и быстро уменьшается. Здесь, очевидно, обмен происходит в тонком поверхностном слое K_2SO_4 . Затем скорость обмена за каждые последующие 5 мин. сохраняет почти постоянное значение 10% — меньшее, чем за первые 5 мин. (рис. 4). В этом случае скорость процесса, очевидно, лимитируется диффузией ионов SO_4^{2-} в твердой фазе.

Был изучен также изотопный обмен между радиоактивным серным ангидридом и стабильным сульфатом калия (табл. 3). Найдено, что после 5 мин. пропускания серного ангидрида достигается постоянная величина радиоактивности сульфата калия.

Таблица 3
Изотопный обмен в системе $K_2SO_4 - \overset{x}{SO}_3$ при 840°.
Навеска $K_2SO_4 \approx 0,28$ г; исходная активность SO_3 6,2 мКи/г

Время пропуска- ния $\overset{x}{SO}_3$ в мин.	Количе- ство $\overset{x}{SO}_3$ в г	Удельн. активн. K_2SO_4 после опыта в мКи/г (средн. из 4 опытов)
5	0,2881	0,28
10	0,5762	0,20
15	0,8643	0,28
20	1,1524	0,27

Возникновение относительно высокой концентрации атомов S^{35} на поверхности твердой соли, несомненно, является причиной уменьшения скорости обмена. Очевидно, диффузия в твердую соль совершается значительно медленнее, чем наблюдается выход атомов S^{35} из твердой фазы в газообразную при обмене меченого K_2SO_4 с неактивным SO_3 .

Как известно, SO_3 при температуре выше 400° начинает диссоциировать с

образованием SO_2 . Поэтому был изучен изотопный обмен в системе $K_2\overset{x}{SO}_4 - SO_2$ с удельной активностью K_2SO_4 , равной $5,9 \cdot 10^{-2}$ мКи/г, при разных температурах. Осушенный над $CaCl_2$ и конц. H_2SO_4 сернистый газ поступал со скоростью 13 л/ч в реакционную кварцевую трубку и проходил над лодочкой с меченым сульфатом калия. Далее измерялась оставшаяся активность $K_2\overset{x}{SO}_4$ и вычислялась степень изотопного обмена.

Таблица 4
Изучение изотопного обмена серы в системе $K_2\overset{x}{SO}_4 - SO_2$ при различных температурах. Количество SO_2 0,6 г

Т-ра в °C	Навеска K_2SO_4 в г	Изменение веса K_2SO_4 после опыта в %	Исходн. активность в имп/мин	Активность K_2SO_4 после опыта		Степень обмена в %
				в имп/мин	в % от исход- ной	
600	0,3732	—0,1	$1784 \cdot 10^3$	$1805 \cdot 10^3$	100,9	
	0,3374	+0,1	$1614 \cdot 10^3$	$1665 \cdot 10^3$	103,0	
	0,3479	—0,2	$1663 \cdot 10^3$	$1640 \cdot 10^3$	101,0	
	0,3477	—0,1	$1663 \cdot 10^3$	$1648 \cdot 10^3$	99,1	
700	0,3295	—0,1	$1577 \cdot 10^3$	$1483 \cdot 10^3$	94,0	6,2 6,9 6,8 7,5
	0,2900	—0,2	$1388 \cdot 10^3$	$1307 \cdot 10^3$	94,2	
	0,3074	—0,1	$1471 \cdot 10^3$	$1422 \cdot 10^3$	93,3	
	0,2732	—0,1	$1308 \cdot 10^3$	$1237 \cdot 10^3$	94,6	
840	0,3147	—	$1582 \cdot 10^3$	$1393 \cdot 10^3$	88,0	14,4 13,1 14,2
	0,3373	—0,1	$1696 \cdot 10^3$	$1527 \cdot 10^3$	90,0	
	0,3532	—0,1	$1776 \cdot 10^3$	$1570 \cdot 10^3$	88,4	

Установлено, что обмен серы имеет место при 700° и выше. Скорости изотопного обмена при 840° в системах $K_2SO_4 - SO_3$ и $K_2\overset{x}{SO}_4 - SO_2$ практически не отличаются друг от друга.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко, ДАН, 121, 319 (1958). ² Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко и др., ДАН, 131, № 2 (1960).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. СУТЯГИНА

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВКЛЮЧЕНИЯ СЕРЫ
В ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ОСАДКИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 XI 1959)

В литературе, посвященной выяснению механизма действия поверхностно-активных веществ на процесс электрокристаллизации металлов ⁽¹⁾, в частности выяснению роли специальных добавок в образовании блестящих покрытий ⁽²⁾, широкое распространение получают представления, связывающие это действие с физической адсорбцией вводимых или образующихся на катоде веществ. С этой точки зрения количество включающихся в осадок поверхностно-активных веществ, с действием которых связывают практически важные свойства осадков, должно определяться адсорбционной способностью этих веществ или продуктов их электрохимического превращения на зарядом поверхности электрода.

Представления об адсорбции поверхностно-активных веществ на никеле развивались в ряде работ ⁽³⁾. Некоторые авторы пытались связать адсорбируемость этих веществ, в том числе и веществ, содержащих серу, со строением их молекул и, в частности, наличием в них пар свободных электронов ⁽⁴⁾. Наряду с этим в литературе, особенно в последние годы, появляются указания на то, что адсорбция может сопровождаться необратимым распадом молекул ⁽⁵⁾. Включение серы в гальванические осадки из вводимых в раствор органических соединений ряд авторов ⁽⁶⁾ объясняют образованием около катода сульфидов металлов. Таким образом, вопрос о механизме процессов, приводящих к включению примесей в осадки металлов, остается до сих пор дискуссионным.

Результаты исследования, полученные нами при изучении влияния поверхностно-активных веществ, содержащих серу, на строение и свойства электролитических осадков никеля, кобальта, цинка и меди приводят к заключению, что количество включаемых в осадки примесей и механизм их включения резко зависит от природы металла.

Проведенные нами исследования осадков, возникающих в присутствии поверхностно-активных веществ, показали, что количество и форма, в которой примеси, в частности сера, включаются в осадки, в основном, зависят от природы химических сил, действующих между поверхностью свежееосажденного металла и молекулами (или ионами) поверхностно-активного вещества, находящимися в непосредственной близости к катоду. При сопоставлении количеств серы, содержащихся в осадках никеля и цинка, обращает на себя внимание тот факт, что эти количества резко различны для обоих металлов. Так, например, изменение концентрации тиомочевины в никелевом электролите от 0,1 до 0,4 г/л (рН 2,5, D_k 1,3 а/дм²) приводит к увеличению содержания серы в осадке с 0,8 до 5,26%, в то время как при изменении концентрации тиомочевины в цинковом электролите от 0,2 до 1 г/л (рН 4, D_k 1 а/дм²) количество серы в осадках изменялось с 0,12 до 0,37%.

В табл. 1 представлены результаты определения общего содержания серы в осадках никеля и цинка, полученных соответственно из электролитов, содержащих: а) 160 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 30 г/л H_3BO_3 , 10 г/л NaCl и б) 250 г/л

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в которые вводились поверхностно-активные вещества, такие как тиомочевина, аллилтиомочевина, β -сульфонафталиновая кислота, тиоуксусная кислота и др.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что в случае никеля наблюдается более резкая, по сравнению с цинком, зависимость количества включений от природы поверхностно-активного компонента раствора и условий электролиза. Представляло интерес выяснить причины этих явлений и решить вопрос о природе включаемых в осадки частиц, содержащих серу, на примере таких металлов, как никель и цинк, резкие различия в характере кристаллизации которых наблюдаются даже в присутствии поверхностно-активных веществ.

Таблица 1

Количество серы в электролитических осадках никеля и цинка, полученных в присутствии поверхностно-активных веществ

Наименование вещества	Концентрация добавки, г/л	pH электролита	Плотность тока, а/дм ²	Общее содержание серы, вес %
-----------------------	---------------------------	----------------	-----------------------------------	------------------------------

В осадках никеля

Тиомочевина	0,2	5,5	0,65	2,15
Тиомочевина	0,2	5,5	1,0	1,24
Аллилтиомочевина	0,2	5,5	1,0	0,75
β -сульфонафталиновая кислота	1,0	3,7	0,6	0,084
Тиоуксусная кислота	0,1	3,6	1,0	0,26

В осадках цинка

Тиомочевина	3,0	4,7	0,6	0,27
Тиомочевина	3,0	4,7	1,4	0,19
Аллилтиомочевина	2,0	3,8	1,0	0,049

С этой целью помимо общего количества серы в осадках никеля и цинка определялось содержание углерода. Анализ осадков никеля показал, что содержание углерода* в них значительно меньше того количества, которое должно было бы находиться в осадке согласно данным общего содержания серы, если предполагать, что молекулы поверхностно-активного вещества абсорбировались в неизменном виде. Так, если количественное соотношение серы к углероду в молекулах тиомочевины равно 2,66, то соотношение их, найденное в результате анализа осадков никеля, достигало в некоторых опытах 12,6.

Результаты проведенных исследований указывают на то, что в случае никеля и кобальта происходит, в основном, не физическая адсорбция молекул поверхностно-активного вещества в неизменном виде, а химическая сорбция с разрывом некоторых связей в его молекулах. Это предположение было проверено двумя путями. Анализ на содержание серы в осадках никеля, связанной в виде сульфида, проводился по методу определения количества сероводорода, выделяемого в процессе растворения осадков в разбавленной соляной кислоте.

Для подтверждения того, что H_2S , выделяющийся при воздействии HCl , является продуктом разложения сульфидов, включенных в осадки, а не возникает как результат каталитического действия никеля (в присутствии выделяемого при растворении водорода) на процесс разложения добавок

* Углерод в осадках никеля и цинка определяется В. С. Седовой методом сжигания порошка осадков в токе кислорода. Пользуемся случаем выразить ей благодарность за оказанную помощь в работе.

в частности тиомочевины) были проведены специальные опыты по выделению из металла сульфидов путем анодного растворения. Последнее произошло в нейтральных растворах солей хлористого натрия и хлористого никеля. Чтобы избежать появления в порошке сульфида шлама металлического никеля, осадки, подвергаемые анодному растворению, укреплялись на магните. Оставшийся после растворения порошок сульфида черного цвета подвергался химическому и рентгеновскому анализу.

Химический анализ полученных порошков показал, что соотношение между количеством серы и никеля в них меняется в зависимости от общего содержания серы в осадках никеля. Отношение серы к никелю в полученных сульфидах не отвечало стехиометрическому отношению этих элементов в известных сульфидах; для сульфидов, выделенных из осадков с большим содержанием серы, отношение количества серы к никелю достигало 2,5. Образование насыщенных серой сульфидов отмечалось в литературе и ранее (7). Как показало наше исследование, значительная часть серы в выделенных из осадков сульфидах связана с никелем непрочно; в процессе прогрева порошков при температуре порядка 130° она удаляется. На непрочность связи серы указывают также и результаты опытов с прогревом электролитического никеля при температуре $400-500^{\circ}$. В порошке, остающемся после анодного растворения осадка, подвергнутого прогреву, соотношение сера — никель имеет значение около 0,45. Изменение этого соотношения в порошках сульфида в результате прогрева осадка обусловлено, по-видимому, взаимодействием металлического никеля с неустойчивыми сульфидами никеля, происходящим в твердом состоянии, а не выгоранием серы, так как общее содержание серы в осадках никеля после прогрева заметно не изменяется.

Сопоставляя полученные этими двумя методами данные о количестве серы, находящейся в виде сульфидов, с общим количеством серы в осадках, можно прийти к заключению, что большая часть включаемой серы (свыше 90%) находится в виде сульфидов. Остальная часть серы обнаруживалась в растворе после анодного растворения осадка или в растворе после химического растворения металла; появление серы в этих растворах следует, по-видимому, объяснить переходом в раствор молекул тиомочевины, находящихся в осадках в исходном виде. На это указывают и результаты анализа углерода в осадках.

Рассмотрение результатов, относящихся к цинку, показывает, что механизм включения в осадки цинка поверхностно-активных веществ, содержащих серу, отличается от вышеописанного. Осадки цинка содержат очень малое количество сульфидной серы. Большая часть серы с цинком химически не связана. На основании полученных данных о количественном содержании углерода и несвязанной серы следует предполагать, что большая часть серы включается в цинк за счет адсорбции молекул добавок в неизменном виде. Это подтверждает правильность высказанного ранее (8) предположения о действии 2,6—2,7 дисульфонафталиновой кислоты на электрокристаллизацию цинка.

Из литературы известно, что приготовленный особым способом никель, насыщенный водородом, так называемый никель Ренея, обладает способностью отщеплять количественно серу как от органических, так и от неорганических соединений (9). Можно предполагать, что свежесозданный электролитический никель, содержащий водород, обладает свойствами никеля Ренея и аналогично последнему взаимодействует с добавками, содержащими серу. Описанным свойством никеля и следует, по-видимому, объяснять высокое, по сравнению с цинком, содержание серы в осадках.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о различии путей включения серы в металлические осадки из поверхностно-активных веществ, вводимых в электролит и, следовательно, едва ли правильно предполагать, что влияние поверхностно-активных веществ на процесс электрокристаллизации, и, в частности, их роль в формировании структуры осад-

ка может получить объяснение для различных металлов и различных поверхностно-активных веществ с единой точки зрения.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Лошкарев, Диссертация, Ивановск. хим.-технол. инст., 1948; М. Лошкарев, В. Сотникова, А. Крюкова, ЖФХ, 21, 219 (1947); А. А. Крюкова, М. А. Лошкарев, ДАН, 81, 1097 (1951); А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева, ЖФХ, 24, 10, 1252 (1950); А. И. Левин, Тр. Совещ. по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 11. ² К. М. Горбунова, Т. В. Ивановская, Н. А. Шишаков, ЖФХ, 25, 981 (1951); Т. В. Ивановская, Диссертация, Московский хим.-технол. инст. им. Менделеева, 1955; Ю. Ю. Матулис, Тр. Совещ. по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 135; З. А. Соловьева, там же, стр. 39. ³ T. P. Hoar, Trans. Inst. Metal Finish Advance Copy, 11, 8 (1953); J. L. Dye, O. J. Klingenstein, J. Electrochem. Soc., 104, 5, 275 (1958); G. E. Gardam, Proc. of the Third International Conference on Electrodeposition, London, 1948; S. Wernick, Electrolytic Polishing and Bright Plating of Metals, London, 1948; Л. И. Антропов, С. Я. Попов, ЖПХ, 27, 206 (1954). ⁴ Ch. Mann, Trans. Am. Electrochem. Soc., 69, 115 (1936); B. Egeberg, N. E. Promisel, ibid., 74, 211 (1938); C. Roth, H. Leidheiser, J. Electrochem. Soc., 100, 12, 533 (1953); А. Н. Фрумкин, Ergebn. exp. Naturwiss., 7, 254, 270 (1928); Е. Чернева, А. Городецкая, ЖФХ, 13, 1117 (1939). ⁵ А. Н. Фрумкин, Тр. совещ. по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957. ⁶ B. Egeberg, N. E. Promisel, Trans. Am. Electrochem. Soc., 74, 211 (1938); S. E. Eaton, K. W. Fabian, E. H. Newton, Met. Finish., 50, 12, 63 (1952); J. Elze, Metal, H. 3/4, 104 (1955); А. В. Памфилов, О. Э. Панчук, Укр. хим. журн., 23, 3391 (1957); А. В. Памфилов, Д. М. Моргарт, там же, 28, 5, 684 (1957); В. С. Вызго, Г. А. Цыганов, Докл. УзССР, № 5, 23 (1955). ⁷ W. Biltz, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 228, 275 (1936). ⁸ Н. Т. Кудрявцев, Г. В. Эршлер, ДАН, 72, 363 (1950). ⁹ Elgin, Ind. and Eng. Chem., 22, 1290 (1930); O. B. J. Fraser, Trans. Electrochem. Soc., 71, 425 (1937); J. Aubry, Bull. Soc. Chem., 5, 1336 (1938); J. Bougaull, E. Cattelain, P. Chabrier, Bull. Soc. Chim., 7, 7 (1940); R. Mazingo, D. Wolf, S. Harris, K. Folkers, J. Am. Chem. Soc., 65, 1013 (1943); Новые методы препаративной органич. химии, Сборн. под редакцией Д. Н. Курсанова, 1950, стр. 215.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЗАН ЧЮАН-СИНЬ и З. А. ИОФА

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ИОНОВ НА ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 XI 1959)

Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин ⁽¹⁾ впервые использовали метод измерения дифференциальной емкости двойного электрического слоя для определения потенциала нулевого заряда $\varphi_{\epsilon=0}$ на электродах и твердых металлов (Pb, Tl, Cd). Ими было показано, что кривые зависимости емкости C от потенциала, полученные на этих металлах, во многих отношениях похожи на хорошо известные C, φ кривые для ртутного электрода. Метод измерения C, φ кривых был использован для определения величины $\varphi_{\epsilon=0}$ и для изучения адсорбции на Fe ⁽²⁾, PbO₂ ⁽³⁾, Zn ⁽⁴⁾ и на других металлах ⁽⁵⁾.

На твердых металлах осложнением является то обстоятельство, что емкость зависит от частоты применяемого для измерения переменного тока (дисперсия емкости). Исходя из того, что дисперсия емкости с частотой уменьшается после выглаживания поверхности металла, например на оплавленном металле ⁽¹⁾ и на грани монокристалла ⁽⁶⁾, было предположено, что имеющиеся на поверхности поликристаллического металла многочисленные микрощели экранируют часть поверхности с увеличением частоты переменного тока ⁽²⁾. Часть поверхности электрода фактически перестает участвовать в процессе, что и является причиной уменьшения емкости при высоких частотах. Иное толкование дали Бокрис и Конвей ⁽⁷⁾, которые объясняли появление дисперсии емкости медленностью релаксации молекул воды на поверхности твердого электрода.

Цель настоящей работы — исследовать строение двойного электрического слоя на цинковом электроде методом измерения дифференциальной емкости.

Б. С. Красиковым и В. В. Сысоевой ⁽⁴⁾ измерялась емкость на цинковом электроде для определения $\varphi_{\epsilon=0}$. Нам, однако, ни при каких условиях не удалось достичь потенциала, лежащего вблизи указанного этими авторами значения $\varphi_{\epsilon=0} = -0,63$ в (нормальный потенциал цинкового электрода $\varphi_{Zn}^0 = -0,76$ в), так как при уменьшении отрицательного потенциала даже до $-0,85$ в начинается растворение цинка и появление анодного тока. Поэтому вызывают сомнения те работы, в которых якобы достигался потенциал нулевого заряда цинка в водных растворах. Из данных измерения электрокапиллярных кривых в расплавах солей при высоких температурах ⁽⁸⁾ можно найти $\varphi_{\epsilon=0}$ косвенным путем, принимая постоянной разность потенциалов в максимумах электрокапиллярных кривых для одного и того же металла в расплаве и в водном растворе. Из этих данных для цинка $\varphi_{\epsilon=0} \approx -0,65$ в.

Измерение емкости мы производили при помощи обычного моста для измерения импеданса. Исследуемый электрод готовился выращиванием монокристалла из спектрально чистого цинка в тонкой стеклянной тугоплавкой трубке (с внутренним диаметром 0,4 — 0,5 мм) так, чтобы плоскость

басиса была параллельна оси полученной таким образом тонкой проволоки. Площадь погруженной в раствор части электрода определялась при помощи микроскопа.

Как видно из рис. 1 (кривые 1 и 2), на котором показана зависимость дифференциальной емкости от частоты переменного тока, дисперсия емкости на монокристаллическом цинке в растворах средней концентрации (0,2—1,0 N KCl) незначительна в большом интервале частот: значение емкости в пределах от 0,4 до 10 кгц изменялось всего лишь на 5—8%.

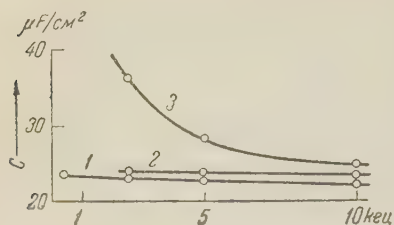


Рис. 1. Кривые зависимости емкости двойного слоя монокристаллического цинка от частоты переменного тока при $\varphi = -1,22$ в растворах 1,0 N KCl (1); 0,2 N KCl (2); 1,0 N KCl (3) на поликристаллическом цинке

В разбавленных растворах дисперсия значительно больше, однако в данном случае, как мы могли убедиться, она возникает из-за паразитной емкости моста на землю, так как после включения в схему моста компенсирующего конденсатора по методу, описанному Б. Б. Дамаскиным⁽⁹⁾, кривая зависимости емкости от частоты для 0,01 N KCl при $\varphi = -1,22$ в существенно исправлялась. Такое исправление, однако, можно было произвести только в том

случае, когда сопротивление в ячейке не превышало 100 Ω . В 0,001 N KCl ($R = 5000 \Omega$) при исправлении схемы по указанному методу удовлетворительного результата не получили. Влияние состояния поверхности металла на дисперсию емкости с частотой видно при сравнении кривой 5, снятой на поликристаллическом цинке, с кривой 1 (рис. 1).

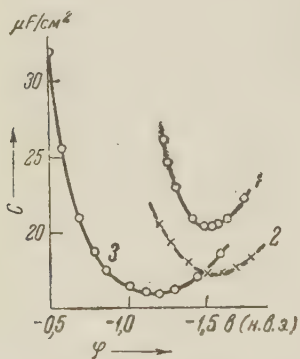


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости двойного слоя в 0,1 N KCl на электродах из: 1 — Zn, 2 — Ga, 3 — Hg (частота 10 кгц)

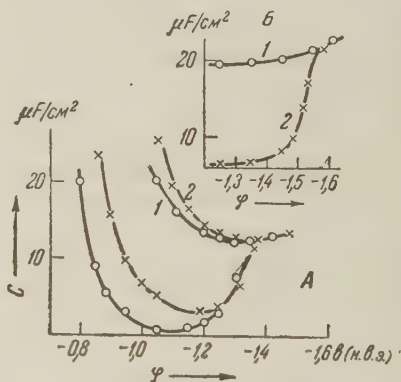


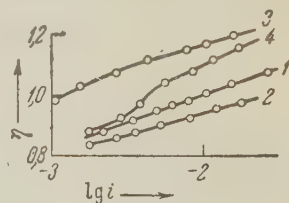
Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости на монокристаллическом цинке. А — в растворах 0,5 N KCl (1); 0,5 N KCl + $2,4 \cdot 10^{-4}$ N $N(C_4H_9)_4^+$ (2); 0,5 N KCl + $2,4 \cdot 10^{-4}$ N $N(C_4H_9)_4^+$ (3); 0,5 N KCl + $2,4 \cdot 10^{-4}$ N $N(C_4H_9)_4^+$ (4). Б — в растворах 1,0 N KCl (1); 1,0 N KCl + 0,001 N $N(C_4H_9)_4^+$ (2) (частота 10 кгц)

На рис. 2, 1 приведена зависимость C от φ , снятая на монокристаллическом цинке в 0,1 N KCl. На том же рисунке для сравнения приведены кривые для Hg и Ga в том же растворе по данным Грэма⁽¹⁰⁾. По своей форме все три кривые схожи между собой, особенно если их переместить по оси абсцисс так, чтобы минимумы совпали. Отличаются они тем, что подъем ветвей от минимума для Ga и Zn более крут, чем для Hg. Можно было предположить, что подъем C , φ кривой цинка при уменьшении катодного потен-

иала вызывается появлением pseudоемкости при приближении потенциала нормальному потенциалу металла. Однако простой расчет показывает, что значение pseudоемкости при потенциалах, при которых происходит подъем кривой, еще незначительно*. Очевидно, подъем положительной ветви кривой 1 рис. 2 вызывается адсорбцией анионов хлора.

На рис. 3А приведены кривые C, φ для цинкового электрода в растворах, содержащих поверхностно-активные ионы. Общая форма этих кривых напоминает соответствующие кривые для ртути, что указывает на сходное строение двойного слоя на цинке и ртути. Однако различие между кривыми C, φ 1 и 2 рис. 3А гораздо меньше, чем между соот-

рис. 4. Кривые водородного перенапряжения на монокристаллическом цинке в растворах $0,5 \text{ N HCl} + 0,5 \text{ N KCl}$ (1); $0,5 \text{ N HCl} + 0,5 \text{ N KJ}$ (2); $0,5 \text{ N HCl} + 0,5 \text{ N KCl} + 4 \cdot 10^{-4} \text{ N N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ (3); $0,5 \text{ N HCl} + 0,5 \text{ N KJ} + 4 \cdot 10^{-4} \text{ N N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ (4)



ветствующими кривыми на ртути⁽¹²⁾, что, связано, очевидно, с меньшей адсорбируемостью J^- на цинке. Следует отметить, что константа нестойкости комплексов галоидов со ртутью значительно меньше, чем комплексов с цинком, и различие в величине этих констант для Cl^- и J^- значительно меньше в случае цинка, чем в случае ртути⁽¹³⁾.

Органические катионы $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, как видно из рис. 3А, сильно адсорбируются на цинке. Десорбция их, как и в случае ртутного электрода, происходит при достижении довольно отрицательного потенциала ($\varphi = -1,58 \text{ в}$), однако на кривых для цинкового электрода не наблюдается образования пика десорбции (см. рис. 3Б). Отсутствие пика десорбции катионов $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ указывает на большую медленность установления адсорбционного равновесия на цинке по сравнению со ртутью. Потенциал десорбции катионов $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ на цинке, судя по кривой C, φ , снятой в растворе $1 \text{ N KCl} + 0,001 \text{ N N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ (рис. 3Б), и пик десорбции на кривой, снятой на ртути в том же растворе⁽¹⁴⁾, лежит примерно при одинаковых потенциалах по отношению к $\varphi_{\text{с=0}}$ соответствующего металла. Так, на ртутном электроде пик десорбции в $1 \text{ N KCl} + 0,001 \text{ N N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ лежит при $-1,28 \text{ в}$, $\varphi_{\text{с=0}} = -0,28 \text{ в}$, разность $-1,0 \text{ в}$. Для цинкового электрода потенциал полной десорбции лежит при $-1,58 \text{ в}$, $\varphi_{\text{с=0}} = -0,65 \text{ в}$, разность $-0,93 \text{ в}$.

На рис. 4 приведены кривые зависимости перенапряжения водорода от логарифма плотности тока на монокристаллическом цинке в растворах, содержащих поверхностно-активные ионы. Эти кривые, как и кривые емкости, сходны с соответствующими кривыми, получаемыми на ртутном электроде. Адсорбция анионов йода снижает перенапряжение, но судя по кривым $\eta, \lg i$, как и по кривым C, φ , эффект на цинке меньше, чем на ртутном электроде⁽¹⁵⁾. Снижение перенапряжения при выделении водорода, благодаря адсорбции ионов Cl^- и Br^- , наблюдали также Я. В. Дурдин и Е. Г. Цвентарный на амальгамированном цинковом катоде⁽¹⁶⁾. Из рис. 4 видно, что катионы $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, как и на ртути, силь-

* Расчет величины pseudоемкости производили по формуле (11) $C_n = \frac{n^2 F^2 D^{1/2} c}{RT V \omega}$, принимая $n = 2$, $F = 10^5 \frac{\text{кулон}}{\text{моль}}$, $R = 8,3 \frac{\text{джоуль}}{\text{моль}}$, $D = 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{сек}$, $\omega = 10000 \cdot 2\pi$. При $E = -0,76 \text{ в}$ $c = 10^{-3} \text{ моль/см}^3$, $C = 2 \cdot 10^5 \text{ мФ/см}^2$; при $E = -0,88 \text{ в}$ $c = 10^{-7} \text{ моль/см}^3$, $C = 20 \text{ мФ/см}^2$; при $E = -0,91 \text{ в}$ $c = 10^{-8} \text{ моль/см}^3$, $C = 2 \text{ мФ/см}^2$. Так как все измерения емкости относились к потенциалам, которые отрицательней $-0,91 \text{ в}$, то, следовательно, pseudоемкость в наших опытах была меньше 2 мФ/см^2 .

но повышают перенапряжение водорода на цинке. К сожалению, нам не удалось продвинуться до потенциала десорбции этих катионов при изменении перенапряжения. При совместном присутствии $N(C_4H_9)_4^+$ и анионов J^- кривые η , $\lg i$ занимают промежуточное положение между кривыми 2 и 3 рис. 4. С уменьшением отрицательного потенциала адсорбция анионов J^- возрастает и перенапряжение снижается. Эффекта, связанного с взаимным усилением адсорбции, наблюдаемого в случае ртутного катода ⁽¹⁵⁾, на цинке в изученной области потенциалов не было обнаружено.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за внимание и советы, оказанные при выполнении работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило:
16 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 22, 925 (1948); 24, 337 (1950). ² Э. О. Аязян, ДАН, 100, 473 (1955); В. В. Лосев, ДАН, 88, 499 (1953). ³ Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, ДАН, 99, 808 (1954). ⁴ Б. С. Красиков, В. В. Сысоева, ДАН, 114, 826 (1957). ⁵ В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, ДАН, 109, 586 (1956); ЖФХ, 31, 1992 (1957). ⁶ Д. И. Лейкис, Б. Н. Кабанов, Тр. Инст. физ. хим. АН СССР, в. 6 (1957). ⁷ J. O'Voskris, В. Е. Сопвау, J. Chem. Phys., 28, 707 (1958). ⁸ С. Карпачев, А. Стромберг, ЖФХ, 18, 47 (1944). ⁹ Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, 32, 2199 (1958). ¹⁰ D. C. Graham, Тр. 4-го Совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, Апп. Chem., 30, 1736 (1958). ¹¹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. ¹² А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 115, 751 (1957). ¹³ К. Б. Яцмирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1959. ¹⁴ Б. Б. Дамаскин, Диссертация, Моск. гос. ун-в., 1959. ¹⁵ Тза Чюан-синь, З. А. Иофа, ДАН, 125, 1065 (1959). ¹⁶ Я. В. Дурдин, Е. Г. Цвентарный, Вестн. Ленингр. ун-в., № 10, 119.

Н. М. СВАТКОВ

ВОЗОБНОВЛЕНИЕ ФИРНОВОГО ПИТАНИЯ ЛЕДНИКОВОГО ПОКРОВА НОВОЙ ЗЕМЛИ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 25 IX 1959)

Гляциологическая экспедиция Второго международного полярного года в 1932—1933 гг. под руководством М. М. Ермолаева установила, что фирна и фирнового льда в области ледораздела между Русской Гаванью и Заливом Благополучия нет. Здесь под слоем «сегоднего» снега М. М. Ермолаев (¹) обнаружил синий глетчерный лед с давлением заключенных в нем газов около 2,23 атм. — нормальном для глубин порядка 15 м. По мнению М. М. Ермолаева, столь высокое давление газов наряду с крупнокристаллическим строением льда свидетельствует об интенсивной абляции, в ходе которой давление внутриледниковых газов не успевает уравниваться с атмосферным.

С того времени в состоянии ледникового покрова произошли существенные изменения.

Исследованиями Новоземельской гляциологической экспедиции Международного геофизического года АН СССР в Русской Гавани в 1957—1958 гг. установлено следующее:

1. Период с положительными температурами воздуха в области ледораздела продолжается всего 5—5,5 недель, и баланс вещества на высоте 776 м положительный и равен 20 см фирна (с запасом воды в 90,3 мм).

2. Осенью 1957 г. снеговая линия располагалась на высоте 570 м — на бровке «Барьера Яблонского», обусловленного подледной террасой.

3. Фирновая толща весьма быстро нарастает от Барьера Яблонского до ледораздела, где достигает мощности 16 м. Ее подстилает белесый фирновый лед с массой пузырьков воздуха.

4. Чередование слоев фирна и льда несколько выше снеговой линии свидетельствует о ежегодной прибавке 10—20 см слоя снега. В шестиметровой толще глубиной в 115 см обнаружено шесть таких слоев, разделенных непрерывными ледяными прослойками на глубинах 12—14; 27,6—29; 39—41; 65—67 и 89—92 см. Судя по мощности снежного моста над трещиной, фирновая толща в этом районе не более 2 м. Следовательно, она образовалась приблизительно за 10—12 лет.

5. В области ледораздела слои годовой прибавки снега составляют, соответственно, 32; 14,5; 15; 39 и 23 см.

6. Ниже бровки Барьера Яблонского на поверхности ледника обнажается белесоватый мелкопузырчатый лед, свободный от твердых (минеральных) примесей. Зона этого льда занимает не более 2 км. Далее, ниже, его сменяет полосатый лед, сложенный длинными параллельными лентами голубого и белесовато-голубого льда примерно равной ширины (10—20 см), вытянутыми вдоль направления движения ледника. Еще через 3—3,5 км этот лед сменяется синим глубинным глетчерным льдом, испещренным хаотическими жилами конгломерационного льда.

По измерениям экспедиций 1932—1933 и 1957—1959 гг. скорость движения льда в выводном языке этого участка ледникового покрова (в ледни-

ке Шокальского) равна приблизительно 150 м в год. Полагая, что скорость движения льда лишь незначительно убывает от фронта ледника Шокальского до Барьера Сомнений, что видно из сопоставления скоростей движения льда у фронта и в 11 км от него, надо относить начало поступления белесоватого льда в область абляции к концу тридцатых годов текущего столетия.

Из выполненного В. С. Назаровым ⁽²⁾ анализа колебания ледовитости Белого, Баренцева и Карского морей видно прогрессивное уменьшение ледовитости этих морей с начала тридцатых годов, продолжающееся и ныне. Уменьшение ледовитости этих морей обусловливается усилением циклонической деятельности в атмосфере, сопровождающейся увеличением поступления влаги, чем и объясняется возобновление фирнового питания Новоземельского ледникового покрова. При сохранении ныне существующего режима атмосферного питания покрова до конца текущего столетия — а именно такой прогноз В. С. Назарова в отношении режима ледовитости упомянутых морей — в конце столетия следует ожидать если не прекращения отступления фронта выводного языка исследованного участка Новоземельского ледникового покрова, то, по крайней мере, замедления этого отступления.

Институт географии
Академии наук СССР

Поступило
26 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. А. Шумский, Тр. Аркт. н.-и. инст. Главн. упр. северн. морского пути, 2, М.—Л., 1949. ² В. С. Назаров, Тр. Гос. океаногр. инст., 6, М.—Л., 1949.

М. Ф. БОГОСЛОВСКАЯ

СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ АММОНОИДЕЙ В АРТИНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ СРЕДНЕГО УРАЛА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 12 XI 1959)

Остатки аммоноидей, довольно часто встречающиеся в артинских песчано-глинистых отложениях Среднего Урала, в прошлом привлекали внимание многих известных исследователей (^{1,2,8-10} и др.). Число выделенных видов и подвидов с годами увеличивалось и к 1948 г. достигло 41. Однако точное их стратиграфическое положение до последнего времени оставалось не вполне ясным, поскольку на Среднем Урале исключительно трудно проследить смену биостратиграфических комплексов в фациально сложной толще пермского возраста.

Существенно изменилось положение в последние годы, после обнаружения богатейших скоплений нижнепермских аммоноидей на Южном Урале. Детальное их изучение (⁵⁻⁷) позволило выяснить границы вертикального распространения отдельных родов и видов, выяснить филогенетическое развитие основных групп, решить важнейшие вопросы верхнепалеозойской стратиграфии. Опираясь на эти материалы Южного Урала, в настоящее время стало возможным определить стратиграфическое положение артинских аммоноидей и на Среднем Урале. Но для этого необходимо было прежде всего ревизовать накопленные материалы и установить действительный видовой состав среднеуральских аммоноидей.

Автором настоящей статьи изучено около 3000 экземпляров аммоноидей из 29 местонахождений Среднего Урала. Значительные скопления, представляющие наибольший интерес со стратиграфической точки зрения, встречены в следующих местонахождениях:

- 1) по р. Косье, ниже устья р. Халдинки (1 местонахождение); в песчаниках урминской свиты, на высоте 35 м от ее основания (коллекции А. А. Чернова и личные сборы автора);
- 2) по р. Усьве, ниже камня Нависшего (1 местонахождение); в песчаниках той же свиты, на высоте 30 м от ее основания (коллекции А. А. Чернова и личные сборы автора);
- 3) в бассейне р. Сылвы (8 местонахождений); в глинистых известняках и кремневых конкрециях основания урминской свиты (коллекции А. А. Чернова, геологов нефтяных организаций г. Перми, а также личные сборы автора);
- 4) в окрестностях Артинского завода, к югу от д. Сухановки (1 местонахождение); в песчаниках основания габдрашитовской свиты (сборы автора).

Результаты определения аммоноидей из всех известных местонахождений сведены в табл. 1. Из приведенного списка видно, что представление о среднеуральских аммоноидеях после наших работ существенно изменилось. Вместо прежде отмечаемого здесь 41 вида и подвида (³), выявлено всего 30, принадлежащих 16 родам и 11 семействам. Достаточно обширный материал, имевшийся в распоряжении автора, позволяет полагать, что этот список включает все или почти все виды, распространенные на всем Среднем Урале. Обнаружение новых местонахождений вряд ли внесет существенные изменения.

	р. Косьва	р. Усьва	Бассейн р. Сылвы	д. Суха- новка	Другие
1. <i>Daraelites elegans</i> Tscher.		56	—	—	—
2. <i>Neopronorites permicus</i> (Tscher.)	131	171	30	—	12
3. <i>Sakmarites vulgaris</i> (Karp.)	6	—	139	507	12
4. <i>Propinacoceras ajense</i> Max.	3	—	—	—	—
5. <i>Artinskia artiensis</i> (Grün.)	32	22	46	11	8
6. <i>Medlicottia orbignyana</i> (Vern.)	12	7	11	3	2
7. <i>Thalassoceras gemmellaroi</i> Karp.	1	8	4	14	—
8. <i>Metalegoceras sogurense</i> razumow- skaja (Voin.)*	—	—	—	15	—
9. <i>M. sogurense inflatum</i> Ruzh.*	—	—	5	—	—
10. <i>M. sp.</i> +	—	—	2	—	—
11. <i>Paragastrioceras kirghizorum</i> Voin.*	—	—	1	—	—
12. <i>P. ellipsoidale</i> (Fred.)	—	—	—	—	3
13. <i>P. jossae jossae</i> (Vern.)	—	—	—	—	56
14. <i>P. jossae exile</i> Ruzh.*	11	—	19	11	—
15. <i>P. verneuili</i> Ruzh.*	—	—	—	22	—
16. <i>P. karpinskii</i> (Fred.)	—	—	—	—	44
17. <i>Uraloceras involutum</i> (Voin.)	—	80	40	—	29
18. <i>U. complanatum</i> (Voin.)*	2	6	—	6	1
19. <i>U. fedorowi</i> (Karp.)	—	—	46	—	22
20. <i>U. extenuatum</i> Ruzh.*	—	—	—	1	—
21. <i>U. suessi</i> (Karp.)	—	—	—	42	16
22. <i>U. sp. n.</i> *	16	3	—	—	2
23. <i>Eothinites sp. n.</i> *	—	29	5	—	—
24. <i>Waagenina subinterrupta</i> (Krot.)	81	—	51	653	77
25. <i>Popanoceras congregale</i> Ruzh.*	6	—	—	—	2
26. <i>P. praecinctum</i> Tscher.	1	—	—	—	—
27. <i>Kargalites typicus</i> (Ruzh.)	5	79	—	—	—
28. <i>Crimites krotowi</i> (Karp.)	—	79	—	5	2
29. <i>C. sp. n.</i> *	—	3	—	—	—
30. <i>Neocrimites stuckenbergi</i> (Karp.)	2	—	—	—	—

* Виды, отмечаемые на Среднем Урале впервые.

Изучение среднеуральских аммоноидей показало, что все они имеют верхнеартинский, байгенджинский возраст. Об этом прежде всего говорит почти повсеместное нахождение *Medlicottia orbignyana* (Vern.) — характернейшего байгенджинского вида. Далее можно указать такие верхнеартинские виды, как *Sakmarites vulgaris* (Karp.), *Propinacoceras ajense* Max., *Metalegoceras sogurense* Ruzh., *Paragastrioceras jossae* (Vern.), *P. verneuili* Ruzh., *Uraloceras fedorowi* (Karp.), *U. suessi* (Karp.), *Waagenina subinterrupta* (Krot.) и некоторые другие. В разных сочетаниях они встречаются во всех четырех районах основных сборов аммоноидей.

Несмотря на то, что видовой состав аммоноидей в разных местонахождениях неодинаков, детальное изучение отдельных видов, сопровождаемое сравнением их с типичными формами Южного Урала, дает возможность считать, что аммоноидеи из урминской свиты рр. Косьвы, Усьвы и Сылвы приурочены к одному стратиграфическому уровню, а именно к основанию байгенджинского подъяруса. В пользу ранневерхнеартинского возраста говорят морфологические особенности представителей некоторых видов, имеющих обычно узкое вертикальное распространение, т. е. быстро изменяющихся во времени.

Так, например, для среднеуральских *Medlicottia orbignyana* (Vern.) характерно развитие слабых бугорков на вентральных килях у довольно крупных форм. Поскольку развитие филогенетического ряда *M. intermedia* Ruzh. (P1a1) → *M. orbignyana* (Vern.) (P1a2) шло в сторону все более раннего исчезновения этих бугорков в ходе онтогенетического развития, указанная выше особенность говорит о каком-то промежуточном положении среднеуральских форм, и только присутствие здесь же обломков крупных

едликооттий с совершенно гладкими киями позволяет не сомневаться в правильности отнесения встреченных форм к *M. orbignyana* (Vern.). Естественно полагать, что северные представители этого вида, характеризующиеся наличием признаков более древней организации, скорее всего имеют ранневерхнеартинский возраст.

У другого вида, *Porapoceras congregale* Ruzh. с р. Косьвы, наблюдается несколько более сложная лопастная линия, чем у типичных представителей этого вида, известного до последнего времени лишь в нижнеартинских отложениях Южного Урала. Для филогенетического ряда *Porapoceras congregale* Ruzh. (P_{1a1}) → *P. polypetale* Ruzh. (P_{1a2}) характерно усложнение лопастной линии. Поэтому отмеченная выше особенность косьвенских представителей может рассматриваться как признак более высокой организации, свойственный более поздним формам. Встреченный совместно с типичными верхнеартинскими видами *P. congregale* Ruzh. также позволяет говорить о ранневерхнеартинском возрасте слоев с аммоноидеями.

Приведенные примеры и другие факты, которые мы здесь не рассматриваем, достаточно убедительно говорят о том, что известные к настоящему времени аммоноидеи из урминской свиты являются наиболее древними в верхнеартинском подъярусе Урала. Слои, содержащие остатки этих аммоноидей, соответствуют нижним слоям байгенджинского подъяруса Южного Урала, или нижней части саргинского горизонта унифицированной схемы пермской системы.

Несколько иной состав и облик имеют аммоноидеи из габдрашитовской свиты окрестностей д. Сухановки. Здесь вся фауна аммоноидей типично верхнеартинская, без примеси «древних» форм, встречающихся в более северных районах. Отнесение слоев, содержащих эту фауну, к основанию верхнеартинского подъяруса (⁴) вызывает сомнение, тем более, что в отложениях белокатайской свиты, развитой восточнее габдрашитовской и лежащей стратиграфически ниже, отмечено присутствие таких исключительно верхнеартинских видов, как *Sakmarites vulgaris* (Karp.), *Waagenina binterrupta* (Krot.). Если определение этих видов было сделано правильно, то часть белокатайской свиты (с верхнеартинскими аммоноидеями) должна быть отнесена к верхнеартинскому подъярусу. В связи с этим слои аммоноидеями, развитые у д. Сухановки, займут более высокое стратиграфическое положение, а различие в фауне аммоноидей более северных районов и окрестностей д. Сухановки объяснится их неодинаковым стратиграфическим уровнем.

Таким образом, нам кажется, что аммоноидеи из нижних слоев габдрашитовской свиты района Артинского завода занимают более высокое положение в разрезе по сравнению с аммоноидеями из урминской свиты рр. Косьвы, Усьвы и Сылвы. Полное соответствие габдрашитовской свиты саргинскому горизонту вызывает сомнение. Возможно, часть белокатайской свиты, содержащая верхнеартинские аммоноидеи, должна соответствовать нижним слоям саргинского горизонта, а вместе с этим и слои урминской свиты с аммоноидеями. Окончательно этот вопрос может быть решен только после более тщательного изучения аммоноидей из белокатайской свиты.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
3 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Карпинский, Об аммоноидеях артинского яруса и о некоторых сходных с ними каменноугольных формах, СПб., 1890. ² П. И. Кротов, Тр. Общ. естеств. наук, 13, в. 5 (1885). ³ М. Ф. Мирская, Тр. Естеств.-научн. инст. Молот. гос. ун-та, 10, в. 2 (1948). ⁴ Д. В. Наливкин, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 46 (1949). ⁵ В. Е. Руженцев, Тр. Палеонт. инст., 33 (1951). ⁶ В. Е. Руженцев, Тр. Палеонт. инст., 50 (1956). ⁷ В. Е. Руженцев, Тр. Палеонт. инст., 50 (1956). ⁸ А. А. Руднов, Бюлл. МОИП, нов. сер., 20, № 3, 4 (1907). ⁹ M. Grönwaldt, Med. d. Imper. Sci. St.-Petersb., 7, ser. 2, № 7 (1860). ¹⁰ R. Murchison, E. Verbeul, A. Keyserling, Géologie de la Russie d'Europe et des montagnes de l'Oural, Paléontologie, 1845.

Т. В. БЫВШЕВА

СПОРОВО-ПЫЛЬЦЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕРРИГЕННОЙ ЧАСТИ НИЖНЕГО КАРБОНА ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 14 X 1959)

Изучение спорово-пыльцевой характеристики терригенной толщи нижнего карбона Волго-Уральской области с целью выяснения ее возраста начато нами в 1954 г. с исследования разрезов Мелекесской и Бузулукской опорных скважин ⁽¹⁾.

В настоящей статье излагаются результаты анализов свыше 600 образцов керн из 52 разрезов Куйбышевской, Оренбургской, Пермской обл., Татарии, Башкирии и Удмуртии.

При изучении спорово-пыльцевой характеристики малиновских отложений в качестве эталонного нами взят разрез Малиновской скважины № 20, послужившей В. М. Познеру для установления малиновской толщи и ее расчленения. По его данным, малиновские отложения подразделяются на нижнюю и верхнюю части. В последней выделяются I, II, III пачки ⁽²⁾. II пачка, представленная песчаниками, в полных разрезах пройдена без отбора керн, и спорово-пыльцевая характеристика ее не изучена.

В результате изучения спор из малиновских отложений, сталингорского и тульского горизонтов нами выделены II, III, IV, Va, Vб и VI комплексы *. Здесь сохраняется нумерация комплексов, принятая для Мелекесского разреза ⁽¹⁾, с которыми эти комплексы хорошо сопоставляются. Ранее выделенный в Мелекессе V комплекс в настоящее время подразделен на Va и Vб.

II комплекс выделен из аргиллитов нижней части нижнемалиновской толщи Малиновской скважины № 20 (интервал 1704—1670 м), прослежен в осевой и бортовых частях Камско-Кинельской впадины и, возможно, присутствует на Татарском своде. Наибольшие мощности отложений, содержащих II комплекс, приурочены к южной части впадины (Жуково 72,5 м, Бузулук 40 м). В разрезах Татарского свода II комплекс выделяется нами условно из-за плохой сохранности спор. Мощности отложений, содержащих II комплекс, здесь составляют 3,5—8 м. Господствующее положение во II комплексе занимают *Lophotriletes rugosus* Naum., *L. minor* Naum., *Leio-triletes inermis* (Waltz) Naum., *L. glaber* (Waltz) Naum., *L. subintortus* (Waltz) Naum., *L. microrugosus* (Ibr.) Naum. var. *minor* Naum., *Acanthotriletes spinosus* Naum., *Ac. erinaceus* Naum., *Trachytriletes punctulatus* Naum. Единичны случаи нахождения незначительного числа спор подгрупп *Trilobozonotriletes* Naum., *Trematozonotriletes* Naum., *Simozonotriletes* Naum., *Euryzonotriletes subcrenatus* Naum., получающих широкое развитие в вышележащих по разрезу отложениях.

II комплекс спор в разрезах Бузулука и Жуково отличается от эталонного (Малиновка № 20) присутствием в верхней части его значительного количества спор *Hymenozonotriletes pusillus* (Ibr.) Naum., *H. verruculatus* Naum.

* I комплекс выделен из более низких горизонтов.

II комплекс во всех изученных разрезах, из которых определена фауна, встречается совместно с нижнемалиновским комплексом остракод и брахиокод (3).

II комплекс не имеет аналогов в Подмосковном бассейне.

III комплекс выделен из аргиллитов средней части нижнемалиновской толщи Малиновской скважины № 20 (интервал 1670—1632 м) и прослежен в пределах Камско-Кинельской впадины. Мощности этих отложений постепенно сокращаются при движении от осевой части впадины (38 м, Малиновка № 20) к бортам (27 м, Радаевка № 7; 12 м, Радаевка № 1) и выклиниваются на Татарском своде.

В III комплексе наряду с видами спор II комплекса развиты *Trilobozonotrites inciso-trilobus* Naum., *T. trilobus* Byvsch. in coll. и др. виды этой подгруппы; *Hymenozonotrites genuinus* Jusch. in litt., *H. subauranthiacus* Byvsch. in coll., *Trematozonotrites gibberosus* Naum., *T. intermedius* Naum., *Simozonotrites conduplicatus* Andr., *S. kiselensis* Naum. in coll., *Euryzonotrites subcrenatus* Naum., *Lophozonotrites macrotuberculatus* Jusch. in litt., *L. rarituberculatus* Luber. В незначительном количестве присутствуют *Hymenozonotrites notabilis* Naum., *Stenozonotrites rauserii* Naum. in coll. III комплекс во всех изученных скважинах встречен в интервалах, не охарактеризованных фауной. Исключение представляет разрез Малиновской скважины 20, где Д. В. Наливкиным определены *Orbiculoides* sp., *Lingula* sp., *Productus* aff. *teres* Muir-Wood, *Avonia lichwini* Liss., *Stylaster pyxidiformis* Kon. в интервале 1684—1603 м, превышающем по мощности зону распространения III комплекса спор (2).

III комплекс также не находит себе аналогов в Подмосковном бассейне. Он сопоставляется со II комплексом спор (нижнемалиновским), выделенным Л. А. Юшко в малиновской толще Татарии (4).

IV комплекс выделен в отложениях верхней части нижнемалиновской, I и нижней части III пачек верхнемалиновской толщи Малиновской скважины № 20 (интервал 1632—1450 м) и прослежен в разрезах Камско-Кинельской впадины и Татарского свода. Наиболее мощные отложения, содержащие IV комплекс, приурочены к осевой части Камско-Кинельской впадины (182 м Малиновка № 20). При движении к ее бортам и своду мощность их постепенно сокращается до 8—5 м. Отсутствие отложений IV комплексом, вероятно вследствие размыва, установлено в Сорочинске, Бузулуке, Красавке, Дергуновке и ряде скважин Татарского свода. Более полно IV комплекс выражен в Мелекесе, Дмитриевке, Радаевке.

Определяющими видами IV комплекса являются *Trilobozonotrites inciso-trilobus* Naum., *T. cancellatus* Naum., *T. trilobus* Byvsch. in coll., *Euryzonotrites* aff. *megalothelis* Waltz., *E. macrodiscus* (Waltz) Naum. (два вариетета), *E. ciliato-marginatus* (Waltz) Naum. Кроме этих спор, характерные, но не постоянные компоненты комплекса: *Dictyozonotrites melecesensis* Byvsch. in litt., *H. giganteus* Byvsch. in coll., *H. radiatus* Jusch. in litt., *Archaeozonotrites* № 1 Byvsch. in coll., *A. giganteus* Byvsch. in coll., *Aletes duplex* Byvsch. in coll., *Lagenicula kidstoni* Zerndt., *Triletes fulgens* Zerndt., *Triletes parviapiculatus* Zerndt. Всегда присутствуют в значительном количестве *Euryzonotrites subcrenatus* Naum., *Stenozonotrites rauserii* Naum. in coll., *Hymenozonotrites genuinus* Jusch. in litt., *H. subauranthiacus* Byvsch. in coll., *Simozonotrites conduplicatus* Andr., *S. compressus* Naum., *S. kiselensis* Naum. in coll., *S. subobatus* Naum., *Trematozonotrites intermedius* Naum., *T. bifidus* (Waltz) Naum. и в незначительном — *Euryzonotrites sulcatus* (Waltz) Naum., *Stenozonotrites literatus* Naum., *Hymenozonotrites notabilis* Naum., *Lophozonotrites macrotuberculatus* Jusch. in litt., *L. rarituberculatus* Luber. Формы подгрупп *Leiotrites* Naum., *Lophotrites* Naum. обычны для комплекса. Содержание их заметно возрастает в верхах IV комплекса подкомплекс IV а). Там же в ряде разрезов появляется вид *Hymenozonotrites pusillus* (Ibr.) Naum.

IV комплекс также не имеет аналогов в Подмосковном бассейне. Он сопоставляется с кизеловским комплексом спор сарайлинской толщи Татарии ⁽⁵⁾, III (верхнемалиновским) комплексом этого же района, выделенным Л. А. Юшко ⁽⁴⁾, и комплексом варваринской свиты Кизела ⁽²⁾.

Ва комплекс выделен из верхней части III пачки верхнемалиновской толщи Малиновской скважины № 20 (интервал 1450—1440 м) и прослежен в ряде разрезов Камско-Кинельской впадины и Татарского свода, где мощности отложений, содержащих Ва комплекс, изменяются от 30 м (Дмитриевка № 21) до 4 м (Мензелино-Актаныш № 46). Они отсутствуют в Бузулуке, Сорочинске, в Елабужских разрезах и на большей части Татарского свода.

Полнее Ва комплекс представлен в Дмитриевке № 21; Радаевке № 7; Муханово № 4 и Мелекессе № 1.

Ва комплекс характеризуется смешанным, малиновско-сталиногорским, составом спор.

Содержание здесь видов спор, преобладающих в IV комплексе, сокращается, а количество *Euryzonotrilites sulcatus* (Waltz) Naum., *Stenozonotrilites literatus* Naum., *Hymenozonotrilites pusillus* (Ibr.) Naum., *Trematozonotrilites variabilis* (Waltz) Naum., *T. commutatus* Waltz и других видов, развитых в сталиногорском горизонте, увеличивается. Чаще всего виды IV и вышележащего по разрезу Vб комплексов встречаются примерно в равных количествах. В Мелекесской скважине № 1 в Ва комплексе преобладают виды сталиногорского горизонта, что заставило нас раньше параллелизовать эту часть с низами сталиногорского горизонта Подмосковного бассейна ⁽¹⁾. Дальнейшее изучение показало, что этот комплекс нельзя сопоставлять ни с одним, развитым в Подмосковье.

Ва комплекс может быть сопоставлен с IV комплексом, выделенным Л. А. Юшко в малиновской толще Татарии ⁽⁴⁾.

Vб комплекс выделен в сталиногорском горизонте и характеризуется следующим видовым составом: *Euryzonotrilites sulcatus* (Waltz) Naum., *E. trivialis* Naum., *E. subcrenatus* Naum., *E. ciliato-marginatus* (Waltz) Naum., *E. macrodiscus* (Waltz) Naum., *Stenozonotrilites literatus* Naum., *Hymenozonotrilites pusillus* (Ibr.) Naum., *Trematozonotrilites commutatus* Waltz., *T. variabilis* (Waltz) Naum., *T. incisus* Naum., *T. bialatus* (Waltz) Naum., *Trilobozonotrilites inciso-trilobus* Naum. и др. В некоторых разрезах встречается *Hymenozonotrilites macrotuberculatus* Byvsch. in coll.

Мощность отложений, содержащих Vб комплекс, изменяется от 104 м в Вятской № 12 до 8—12 м на Татарском своде, вплоть до выклинивания в ряде разрезов последнего.

Vб комплекс сопоставляется с одноименными комплексами Подмосковного бассейна, Татарии ^(4,6) и комплексом спор основной свиты Кизела ⁽²⁾.

VI комплекс выделен в терригенных отложениях тульского горизонта. Он характеризуется преобладанием *Hymenozonotrilites pusillus* (Ibr.) Naum., *Trematozonotrilites bialatus* (Waltz) Naum., *T. variabilis* (Waltz) Naum., *T. punctatus* Naum., мелких спор без оторочки *Leiotrilites microrugosus* (Ibr.) Naum., *L. inermis* (Waltz) Naum., *L. subintortus* (Waltz) Naum., *Trachytriletes minutus* Naum., *Acanthotrilites simplex* Naum. и наличием в меньшем количестве *Simozonotrilites gibberosus* Naum. in coll., *Hymenozonotrilites fossulatus* Naum. in coll., *Diatomozonotrilites speciosus* Naum., *Perisaccus simplicissimus* Naum., *P. primigenius* Naum. Содержание здесь *Stenozonotrilites literatus* Naum., *Trilobozonotrilites inciso-trilobus* Naum., *Simozonotrilites sublobatus* Naum. и спор подгруппы *Euryzonotrilites* Naum. резко сокращается по сравнению с Vб комплексом.

VI комплекс выделен не во всех изученных разрезах. Там, где он был обнаружен, мощности терригенной части тульского горизонта изменяются от 41 м (Вятская № 12) до 7,5 м (Бузулук).

В разрезе Бузулука, Красавки и Красного Яра VI комплекс встречен совместно с фауной остракод и фораминифер тульского времени.

VI комплекс сопоставляется с тульским спорово-пыльцевым комплексом Подмосковного бассейна и Татарии ⁽⁴⁻⁶⁾.

В ы в о д ы

1. Малиновская толща имеет смешанный, турнейско-визейский, состав спор, причем многие виды, характерные для турнейского яруса, не встречаются в ней совсем. В комплексах спор малиновской толщи развиты визейские виды: *Leiotriletes inermis* (Waltz) Naum., *L. subintortus* (Waltz) Naum., *Trilobozonotriletes inciso-trilobus* Naum., *Simozonotriletes conducticus* Andr., *Trematozonotriletes bialatus* (Waltz) Naum., *Euryzonotriletes macrodiscus* (Waltz) Naum., *E. subcrenatus* Naum., *E. ciliato-marginatus* (Waltz) Naum. и др. Руководствуясь принципом проведения стратиграфических границ по появлению в достаточном количестве новых видов, позволяющих развитие в вышележащих отложениях, границу между турнейским и визейским ярусами следует проводить в основании II комплекса спор, т. е. в подошве нижнемалиновской толщи.

2. Объем малиновской толщи В. М. Познера нами несколько сокращен за счет отнесения к низам сталиногорского горизонта отложений, содержащих смешанный, малиновско-сталиногорский, комплекс спор (Va). В эталонном разрезе Малиновской скважины № 20 рассматриваемые отложения соответствуют верхней части III пачки верхнемалиновской толщи.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило
11 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. В. Бывшева, ДАН, 116, № 6 (1957). ² В. М. Познер, Тр. ВНИГРИ, 112 (1957). ³ С. В. Семихатова, А. А. Рыжова, Л. Ф. Ростовцева, ДАН, 113, № 4 (1957). ⁴ Н. П. Бетелев, Л. Ф. Ростовцева, Л. А. Юшко, Тр. ВНИГРИ, в. 14 (1959). ⁵ Л. С. Тузова, Тр. совещ. по проблеме нефтегазоносности Урало-Поволжья, 1956. ⁶ А. П. Блудоров, Л. С. Тузова, ДАН, 111, № 3 (1956).

В. А. ГОРИН

О РАЗМЕЩЕНИИ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО БОРТА ЮЖНО-КАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком А. А. Трофимуком 14 XI 1959)

Обобщение большого научно-исследовательского материала по тектонике и нефтегазоносности Западного борта Южно-Каспийской впадины позволило разрешить один из существенных вопросов нефтяной геологии —

установить основные закономерности размещения и формирования нефтяных и газовых залежей в нефтегазоносной провинции Южного Каспия.

Характерной особенностью нефтегазоносности рассматриваемой области является то, что все многочисленные ныне разрабатываемые месторождения, связанные с отложениями среднего плиоцена (продуктивной толщей), приурочены к тем частям антиклинальных поднятий, которые пересекаются региональными разрывами (рис. 1).

В непосредственной близости от места пересечения разрыва с антиклинальным поднятием на подавляющем большинстве складок расположены ныне действующие или ископаемые грязевые (газонефтяные) вулканы.

На прилагаемой схеме области сопряжения северо-западного борта Южно-Каспийской впадины с областями погружения Главного Кавказского хребта и Нижнекуринской депрес-

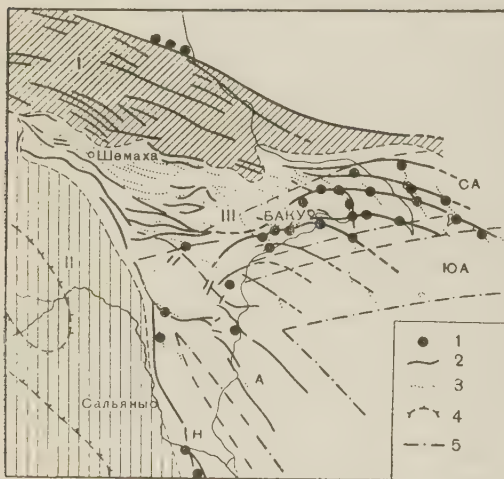


Рис. 1. Схема строения северо-западного борта Южно-Каспийской впадины и расположения нефтяных месторождений. 1 — нефтяные месторождения, 2 — разрывы, 3 — антиклинальные складки, 4 — погруженные поднятия, 5 — границы мезозойских валов; I — область погружения Большого Кавказа, II — северо-западный борт впадины, III — Нижнекуринская депрессия; СА — Северо-Апшеронский вал, ЮА — Южно-Апшеронский вал, А — Алятский вал, Н — Нижнекуринский вал

сии выделены основные тектонические элементы рассматриваемого участка земной коры (см. рис. 1).

Мезозойский структурный этаж, как это следует из интерпретации геофизического материала, характерен наличием региональных валообразных поднятий (валов).

Северо-Апшеронский (СА) и Южно-Апшеронский (ЮА) валы предопределяют черты тектоники и геоморфологии Апшероно-Кобыстанского участка области, Алятский (А) и Нижнекуринский (Н) валы — Алятской гряды и Прикуринской низменности с прилегающими к ним островами и банками грязевулканического происхождения, расположенными в основном по их границам (¹, ²).

Формирование складок третичного структурного этажа, явившихся объектами скопления (ловушками) нефти и газа в разрезе мощного коллектора — продуктивной толщи, протекало в тесной связи с относительными сбросо-сдвиговыми смещениями мезозойских тектонических блоков в сторону Южно-Каспийской впадины.

Эти сдвиговые смещения по региональным глубинным разломам создали стройную систему послетретичных разрывов и обусловили кулисообразное расположение отдельных брахиантиклиналей по их простираению, осложненных уже своей системой дизъюнктивной дислокации. Мощные струи углеводородов в процессе многофазной прерывисто-непрерывной вертикальной миграции с глубины создали богатейшие скопления залежей нефти и газа в отложениях среднего плиоцена.

Не останавливаясь на уже ранее описанных нами геоморфологических особенностях линейных зон региональных разрывов — с прямыми показателями вертикальной миграции нефти, газа и воды (нефтевулканические факки и дайки) по их простираению, следует особо отметить ряд тех явлений, которые получили объяснение после установления места и направления региональных разрывных нарушений на участках хорошо разведанных и изученных нефтеносных площадей.

Особенно яркий пример роли разрыва сплошности пород в формировании залежи нефти и газа в нижнем отделе продуктивной толщи дает Балаано-Сабунчино-Раманинское месторождение. Теперь уже предельно ясно, что образование «висячей» залежи в подкирмакинской свите — узкой полосы нефти, протягивающейся вдоль разрыва вкrest простираения горизонталей пласта — на высоту более 2 км обязано здесь миграции нефти по региональному разрыву и насыщению коллектора вдоль сбросо-сдвиговой дислокации.

Явление, вокруг которого строились явно надуманные предположения, получило здесь свое объяснение.

Условия залегания нефти и газа по всем остальным площадям с учетом частичного последующего распределения и перераспределения нефти и газа в ловушках по закону гравитации также дают подтверждение этой классической закономерности.

В свете выявленной закономерности в направлении и взаимном сочетании Апшероно-Кобыстанской и Алятско-Прикуринской систем региональных разрывов мезозойского и третичного структурных этажей получили разрешение и условия размещения грязевых вулканов по площади северо-западного борта Южно-Каспийской впадины. Получает свое объяснение концентрация грязевых вулканов в Прикуринско-Алятском тектоническом перекрестке разрывных нарушений с излиянием на поверхность колоссальных масс так называемой сопочной брекчии.

Выявление механизма формирования Южно-Каспийской впадины и нефтегазоносных структур ее северо-западного борта пролило свет и на роль пресноводной продуктивной толщи как мощного аккумулятора и коллектора мигрирующих по разрывам углеводородов.

Получили подтверждение взгляды Д. В. Наливкина и А. Д. Султанова^(3, 4) на условия формирования продуктивной толщи. Вполне естественно, что континентальная ния (дельта) формации материк⁽³⁾ явилась хорошим вместилищем мигрирующей снизу нефти, на пути вертикальной миграции которой при наличии соответствующих ловушек могли образоваться ее промышленные скопления в разрезе всей нижезалегающей толщи земной коры⁽⁴⁾.

Познание механизма формирования нефтегазовых месторождений в одной из обширных и богатейших нефтегазоносных провинций мира представляет значительный шаг вперед в общей проблеме происхождения нефти и газа и образования их залежей.

Наличие аналогичных условий, не говоря о восточном борте впадины, имеется и в ряде других областей земной коры⁽⁶⁾, а хорошо изученная об-

ласть Каспийской впадины (⁴) дает богатый материал для установления ряда принципиальных положений в области нефтегазообразования.

Выявление основной закономерности в размещении залежей нефти и газа в области северо-западного борта Южно-Каспийской впадины позволяет судить о перспективности всей этой огромной площади и направлении дальнейшей разведки на вскрытие новых нефтяных и газовых месторождений.

Институт геологии им. И. М. Губкина
Академии наук АзербССР

Поступило
22 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Горин, ДАН, 122, № 4 (1958). ² В. А. Горин, ДАН, 126, № 2 (1959).
³ Д. В. Наливкин, Учение о фациях, 2, Изд. АН СССР, 1956. ⁴ Н. М. Стрехов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1950). ⁵ А. Д. Султанов, Литология продуктивной толщи, Баку, 1949. ⁶ Г. П. Тамразян, ДАН, 124, № 6 (1959).

А. Я. ДРЕВИН и А. И. ЗАРИЦКИЙ

О ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКОМ ФЛЮОРИТЕ ЗОНЫ СОЧЛЕНЕНИЯ ДОНБАССА С ПРИАЗОВЬЕМ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 2 IX 1959)

В Приазовской части Украинского кристаллического щита и среди отложений карбона Донбасса в литературе неоднократно отмечались находки флюорита, имевшие, однако, лишь минералогическое значение. Указания на нахождение в прошлом такого флюорита имеются у И. Иваницкого и др.³⁾ Апатито-флюоритовая жилка по балке Поляковой описана П. И. Лебедевым и В. А. Молевой⁽²⁾. В. И. Кузьменко детально была исследована Петрово-Гнутовская флюорито-карбонатная жила, залегающая среди графит-сиенитовых пород Кальмиусского массива.

Новый район распространения флюорита расположен в пределах с. Покрово-Киреево (р. Грузский Еланчик) и резко отличается по условиям залегания. Указанное флюоритовое месторождение связано с гидротермальной деятельностью растворов, вызвавшей метасоматическое замещение вмещающих известняков карбона. Структурно месторождение приурочено к грабену, благодаря чему оно сохранилось до настоящего времени в окружении пород кристаллического фундамента. По своим генетическим особенностям Покрово-Киреевское месторождение флюоритовых руд является первым в пределах Украинской ССР месторождением такого рода и напоминает лишь аналогичное Вознесенское месторождение на Дальнем Востоке.

Район Покрово-Киреевского месторождения располагается в северной части Еланчикского граносиенитового массива⁽¹⁾ и структурно приурочен к пересечению двух крупных тектонических зон: Волновахской, субширотного простиранья, и Кальмиус-Еланчикской — субмеридионального⁽⁴⁾. Совокупность разломов двух направлений обуславливает наличие в районе структуры типа горст-грабен.

Общие черты геологического строения района сводятся к следующему. Наиболее древними породами района являются архейские гнейсы и мигматиты, интродуцированные древними гранитами. Этот комплекс пород прорван грано-сиенитовой интрузией верхнепротерозойского возраста (Еланчикский массив). К северо-западу (1 км) от Покрово-Киреевского месторождения отмечен массив ультраосновных пород, а несколько юго-западнее (0,5 км) месторождения развиты ультращелочные породы типа малиньитов. Значительное распространение в районе имеют эффузивные породы от основного (базальты, пироксеновые порфириты) до щелочного состава (альбитофиды, ортофиды). Согласно определениям, проведенным по нашей просьбе АН УССР, пироксениты, малиньиты и щелочные эффузивы имеют абсолютный возраст 250—280 млн. лет. Базальты, пироксеновые порфириты предположительно параллелизуются нами с палеобазальтами зоны сочленения и относятся к верхнедевонскому возрасту.

Тектоническое строение Покрово-Киреевского месторождения в общем отражает черты тектоники района и представлено совокупностью северо-западных (типа Волновахских) и северо-восточных (типа Кальмиус-Еланчикских) нарушений. Основной структурой месторождения является гра-

бен, сложенный туфами юрского возраста и известняками нижнего карбона, осложненных пластовыми телами трахиандезитов.

Гидротермально-метасоматические образования в районе Еланчикского массива разнообразны по масштабам: от мелких проявлений до крупных месторождений. Наиболее мощное развитие в районе получили флюорит-карбонатные метасоматические и гидротермальные образования.

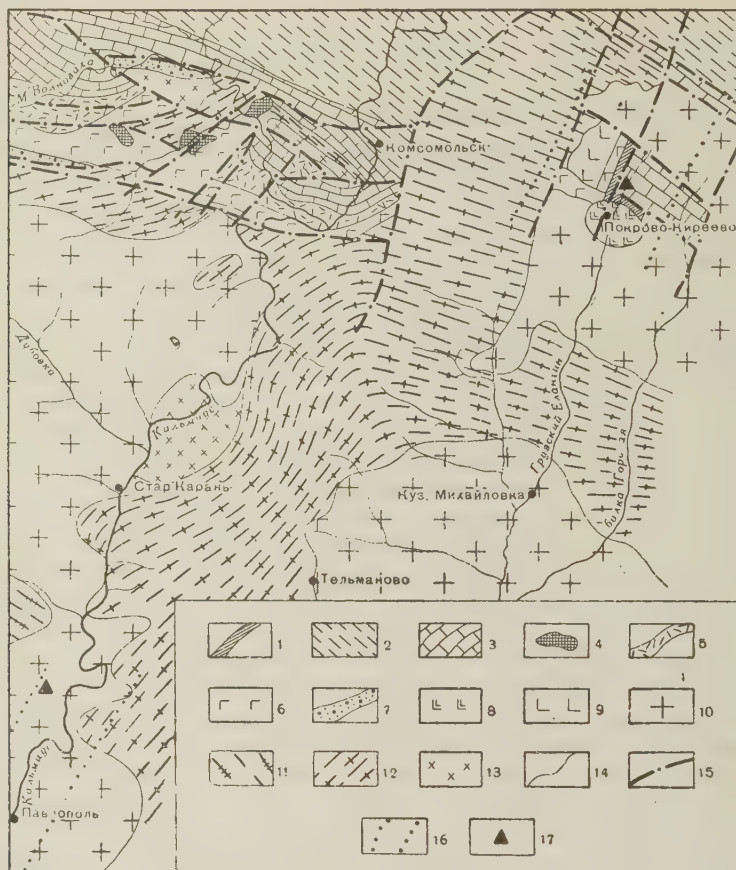


Рис. 4. Схематическая геолого-структурная карта Восточного Приазовья. 1 — альбитофиры, 2 — песчано-глинистая толща C_1^v , 3 — доломиты, известняки C_{1f}^{t-v} , 4 — трахиты, 5 — туфы, песчаники, сланцы D_3^f , 6 — палеобазальты D_8^{f-gr} , 7 — песчаники, сланцы, известняки D_3^{fr} , 8 — нефелиновые сиениты, 9 — пироксениты, 10 — грано-сиенитовый комплекс Приазовья Pt_2 , 11 — анадольские граниты Pt_1 , 12 — гнейсово-мigmatитовый комплекс A_1-A_2 , 13 — гранодиориты A_2 , 14 — контакты пород, 15 — тектонические зоны, 16 — зоны гидротермальных проявлений, 17 — флюоритовое месторождение и проявления

Флюоритовая минерализация данного района контролируется тектонической зоной субмеридионального направления (СВ 20°), ограничивающей грабен с северо-запада. Вдоль этого тектонического нарушения, которое относится нами к системе Кальмиус-Еланчикских разломов, минерализация отмечается на протяжении 4 км.

По генезису и текстурным особенностям выделяются два типа флюоритовой минерализации. Первый тип представлен типичными гидротермальными зонами прожилково-вкрапленных, брекчиевых руд среди альбитофиров, гранитов и других пород района. Минерализация прожилково-вкрап-

енного типа приурочена к приподнятой части, примыкающей к северо-западному борту грабена. Зоны такого оруденения имеют простирание СВ 0° и крутое северо-западное падение; видимая мощность их колеблется от 5 до 20 м и более. Мощность прожилков флюорита в зонах изменяется от 1 мм до 5 см. Содержание флюорита варьирует от 2 до 51 %. Минерализация данного типа отмечается по простиранию на расстоянии 4 км, а по вертикали до 350 м и более.

Второй тип, составляющий главную ценность на месторождении, представлен метасоматическими неправильными залежами и является результатом метасоматического замещения известняков турнейского возраста. Метасоматические образования литологически располагаются среди известняков нижнего карбона, структурно приурочены к пересечению разломов северо-восточного и северо-западного направлений и пространственно располагаются в западном углу грабена. Надо полагать, что решающим моментом для формирования метасоматических залежей послужила совокупность этих двух направлений, из которых северо-восточное является рудным. Флюоритовая залежь вытянута в северо-восточном направлении и пространственно располагается вблизи и параллельно зонам прожилковых руд в альбитофирах. Падение залежи северо-западное, под углом 45—55°. Метасоматическое тело имеет по простиранию длину около 100 м, по падению 80 м и мощность от 8 до 80 м. Содержание флюорита варьирует от 19 до 85 %. Глубина залегания руд изменяется от 90 до 192 м.

Текстура метасоматических руд массивная, а гидротермальных — прожилково-вкрапленная и брекчиевая. Строение метасоматического тела осложнено наличием даек альбитофира, которые также подвергались частичному оплавлению и карбонатизации.

Минеральный состав обоих типов руд однообразен и различается лишь количественным соотношением минералов. Главными минералами руд являются флюорит, кальцит, доломит, полевые шпаты, кварц. Из второстепенных встречаются сидерит, барит, целестин, галенит, сфалерит, пирит. Флюорит на месторождении является ведущим минералом. Цвет флюорита в основном фиолетовый, встречаются бесцветные и зеленые разновидности. Показатель преломления его изменяется от 1,425 до 1,43, удельный вес 3,2.

По минеральному составу руды Покрово-Киреевского месторождения относятся к кальцито-силикатно-флюоритовым.

В районе Покрово-Киреевского месторождения кроме флюоритовой минерализации установлены проявления киновари, самородной меди, полиметаллов, барита и др.

Характерны для всего района широко развитые процессы гидротермально-метасоматической карбонатизации пород. В пределах Покрово-Киреевского грабена, сложенного известняками, широкое развитие получили контактовые известково-силикатные роговики, минералогия которых представлена кальцитом, гроссуляром, везувианом, эпидотом. Установлено, что роговики пространственно располагаются на контакте трахиандезитов с известняками и генетически связаны с трахиандезитами.

Таким образом, охарактеризованное месторождение флюорита является новым типом для СССР и по условиям генезиса представляет собой термально-метасоматическое образование с промышленным характером флюоритовых руд. При этом устанавливается четкая связь размещения флюоритовых зон с палеозойской разломной тектоникой, распространившейся также на известняки карбона. Следствием этого явилось интенсивное развитие в них околотрещинного замещения, которое сопровождалось осаждением фтора в форме флюорита. Высказывается предположение о связи месторождения с Покрово-Киреево с районом Петровско-Гнутовских гидротермальных образований на р. Кальмиус, объединенных общей тектонической зоной разломов субмеридионального направления.

Ранее известные проявления флюорита и настоящее указание на нахождение нового месторождения флюорита позволяют не только отметить большое

площадное распространение флюорита в краевой части Украинского кристаллического щита, но также рассматривать этот район как флюоритоносную провинцию, заслуживающую особого внимания.

Приазовская комплексная
геологоразведочная экспедиция

Поступило
29 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Геология СССР, 5, ч. 1, М., 1958. ² П. И. Лебедев, В. А. Молева, Тр. Петрографич. инст., в. 5 (1933). ³ В. И. Лучицкий, П. И. Лебедев, Петрография Украины, Изд. АН СССР, ч. 1, 1934. ⁴ Г. Т. Собакаръ, Изв. АН УССР, сер. геотектоники и геофизики, в. 7 (1958).

П. А. КАРПОВ, М. Г. КОНДРАТЬЕВА, М. А. НЕЧАЕВА,
Т. И. ФЕДОРОВА и В. И. ШЕВЧЕНКО

К СОПОСТАВЛЕНИЮ ФАМЕНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СОПРЕДЕЛЬНОЙ ТЕРРИТОРИИ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ПРИКАСПИЯ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 4 IX 1959)

Настоящая статья посвящается вопросам корреляции фаменских отложений, вскрытых скважинами в зоне, примыкающей к Прикаспийской впадине на границе Сталинградской и Саратовской обл.

Для этой цели нами используются скважины Иловлинской, Линевской и Жирновской площадей. При этом наиболее документирован каменным материалом и фаунистически охарактеризован разрез Жирновского поднятия. Однако наиболее интересен для выяснения вопросов тектоники разрез Иловлинской площади, расположенный ближе всех других разведочных площадей к современным границам Прикаспийской впадины. Вскрытая часть девона в скважине № 3 Иловлинской площади характеризуется значительным развитием глинистых отложений, благодаря чему имеет сходство с разрезами северных районов Сталинградского Поволжья (г. Жирновск, пос. Линёво). При послонной корреляции электрокаротажных диаграмм и анализе фауны с учетом литологического состава пород оказалось возможным произвести убедительное, на наш взгляд, сопоставление названных разрезов, что имеет существенное значение для выяснения геологической истории и тектоники рассматриваемой территории.

Литологический состав озерско-хованских (турнейских, по мнению Т. И. Федоровой) и данково-лебежанских слоев сопоставляемых разрезов не претерпевает значительных изменений. Суммарная мощность указанных слоев также остается близкой, равной 375—410 м*.

Однако нижележащие отложения заслуживают особого внимания как со стороны литологии и фауны, так и в отношении мощности.

В хорошо изученном разрезе задонско-елецких слоев Жирновской площади на основании литологии и электрокаротажной характеристики (сверху вниз) выделены следующие пачки (см. рис. 1): 1) псевдооолитовые известняки; 2) светло-серые пелитоморфные, пятнисто-доломитизированные известняки; 3) известняково-мергельная пачка; 4) аргиллиты. Как видно из электрокаротажных диаграмм, пачка псевдооолитовых известняков хорошо выделяется во всех трех разрезах, почти не меняясь в мощности. Две нижележащие пачки увеличиваются в мощности в восточном направлении, имея в Жирновском разрезе 130 — 140 м, в Линёво 180 м, а в Иловле до 320 м. При этом увеличиваются в мощности все пласты каждой из сопоставляемых пачек, в том числе и появляющиеся вновь, что хорошо видно из схемы сопоставления электрокаротажных диаграмм (рис. 1) и литологического состава пород. Известняки двух средних пачек задонско-елецких слоев имеют светло-серый цвет, оскольчато-раковистый излом, пятнистую доломитизацию. При этом их характерный внешний облик сохраняется и в

* Граница между данково-лебежанскими и задонско-елецкими слоями в настоящей статье принимается условно, по расчленению саратовских стратиграфов (2).

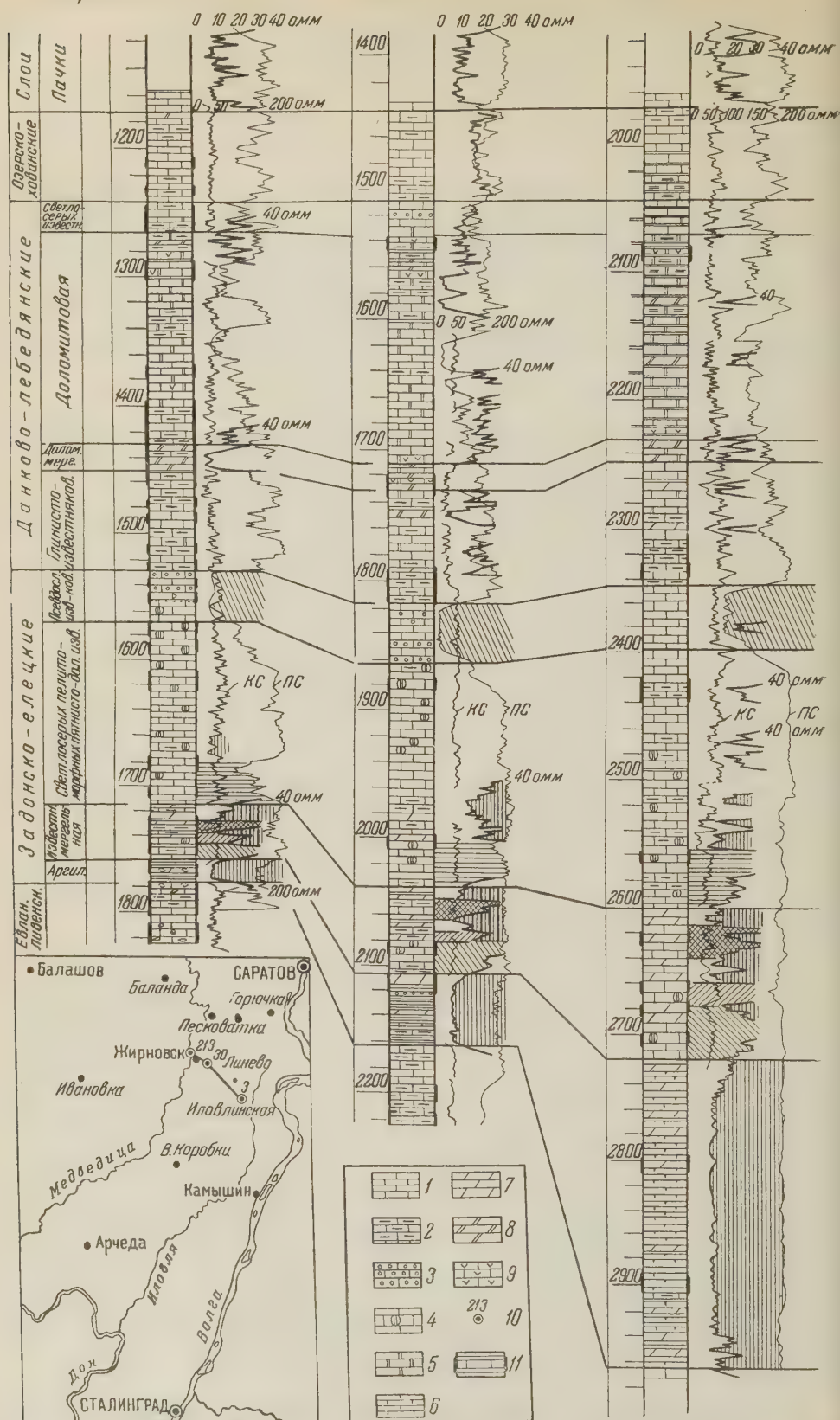


Рис. 1. Сопоставление разрезов фаменского яруса Жирновской, Линевской и Иловлинской площадей. 1 — известняки, 2 — известняки глинистые, 3 — известняки псевдооолитовые, 4 — известняки пятнисто-доломитизированные, 5 — доломиты, 6 — аргилиты известковистые, 7 — мергели, 8 — мергели доломитовые, 9 — ангидриты, 10 — сопоставляемые скважины, 11 — интервалы отбора керна

Иловлинском разрезе, в целом несколько более глинистом по сравнению с Жирновским и Линёвским. Из схемы сопоставления также видно, что глинистые пласты увеличиваются в большей степени, чем карбонатные.

Принадлежность пачки светло-серых пелитоморфных пятнисто-доломитизированных известняков к задонско-елецким слоям доказывается находкой (В. И. Шевченко и Т. И. Федоровой) во всех трех разрезах богатой брахиоподовой фауны: *Streptorhynchus matyricus* Nal., *Waagenoconcha* cf. *oreliana* Moell., *Camarotoechia griasica* Nal., *Cyrtospirifer archiaci* Murch. *Productella herminae* Frech.

Известняково-мергельная пачка должна также относиться к задонско-елецким слоям, так как в скважине № 3 Иловлинской площади в самом ее основании (глубина 2711—2715 м) А. И. Ляшенко определил брахиоподы *Cyrtospirifer* ex gr. *archiaci* Nal., а несколько выше (2681—2689) Т. И. Федоровой найдены *Waagenoconcha oreliana* Moell., *Schizodus* cf. *devonicus* Orb., *Cyrtospirifer archiaci* Murch.

Первая и последняя формы считаются Д. В. Наливкиным ⁽³⁾ характерными для задонских слоев Центрального девонского поля.

В Жирновском и Линёвском разрезах известняково-мергельная пачка, по определению М. А. Нечаевой, содержит фауну остракод франско-фаменского облика: *Acratia evlanensis* Pol., *A. mironitschevensis* Netsch. in litt. A. ex gr. *zadonica* Eg., *Serenida plavskensis* Pol.

Из перечисленных форм, по данным Е. Н. Поленовой ⁽⁴⁾, первая характерна для евлановско-ливенских слоев центральных областей Русской платформы, последняя для задонско-елецких отложений этой же территории. *Acratia mironitschevensis* Netsch. является характерной формой задонско-елецких слоев южных разрезов Сталинградской обл. Принадлежность известняково-мергеляной пачки к задонско-елецким слоям на Жирновской площади доказывается также ее залеганием на аргиллитовой пачке, из которой определены брахиоподы *Cyrtospirifer* ex gr. *archiaci* Murch. и остракоды *Serenida* aff. *plavskensis* Pol., *S. carinata* Pol., характерные ^(3,4) для задонско-елецких слоев Центрального девонского поля.

В аргиллитовой пачке Линёвского разреза фаунистических остатков не найдено. Однако принадлежность ее к низам фаменского яруса на этой площади определяется помимо сопоставления с Жирновскими скважинами еще и положением в разрезе.

В скважине № 30 Линёвской площади на глубине 2299—2303 м А. С. Мельниковой определены фораминиферы *Eonodosaria evlanensis* Lip., *E. trauserae* Lip., *Eoginitzina devonica* Lip., а М. А. Нечаевой остракоды *Acratia* aff. *evlanensis* Eg., *Bairdia naumovae* Eg., *B. quarziana* Eg., *Aparchites crassus* Pol., характерные для евлановско-ливенских слоев Центрального девонского поля, Сталинградского и Саратовского Поволжья. Указанный интервал находится на 130 м ниже аргиллитовой пачки. При максимальной мощности евлановско-ливенских слоев в рассматриваемом районе в 100—120 м наиболее вероятно, что аргиллиты на Линевской площади по возрасту будут относиться, так же как и на Жирновском поднятии, к задонско-елецким слоям.

Принадлежность аргиллитовой пачки к задонско-елецким слоям на Иловлинской площади вытекает из послойного сопоставления электрокаротажных диаграмм и сходства литологического состава этой части разреза. Эта аргиллитовая пачка, мощность которой в Иловлинской скважине достигает 240 м, не может считаться франской также и по некоторым геологическим соображениям. Действительно, воронежские и особенно евлановско-ливенские слои во всех окружающих районах сложены только чистыми, лишенными глинистой примеси известняками. В то же время палеогеография задонско-елецкого времени хорошо согласуется с отнесением аргиллитовой пачки к фаменскому ярусу, так как в южных районах Сталинградской обл. в это время накапливались мощные толщи карбонатных песчано-глинистых образований ⁽¹⁾. В районы Линёво и Иловли, находящихся даль-

ше от береговой полосы, поступал только тонкодисперсный глинистый материал.

Результаты проведенного сопоставления дают возможность утверждать, что имело место интенсивное прогибание в нижнефаменское время участков, тяготеющих к Прикаспийской депрессии. К концу девона интенсивное прогибание, имевшее место в задонско-елецкое время, сменяется равномерным погружением всей изучаемой территории.

Научно-исследовательский институт
нефтяной и газовой промышленности
Сталинград

Поступило
1 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Карпов, Девон Сталинградской области, Тр. ВНИГНИ, М., 1958.
² М. Г. Кондратьева, Т. И. Федорова, Литолого-стратиграфическая характеристика девонских отложений Саратовской обл., Тр. ВНИГНИ, М., 1953. ³ О. А. Липина, Тр. инст. геол. наук СССР, в. 119 (1950). ⁴ Д. С. Наливкин, Класс брахиопод, Атлас руководящих фаун СССР, 3, Девонская система, М., 1953. ⁵ Е. Н. Поленова, Остракоды девонских отложений Центрального девонского поля и среднего Поволжья, М., 1953.

В. Е. КУМАН

**О ГЕНЕЗИСЕ АМФИБОЛ-АСБЕСТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ
ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТЫХ ФОРМАЦИЙ ДОКЕМБРИЯ
И ПЕРСПЕКТИВАХ ВЫЯВЛЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
АМФИБОЛ-АСБЕСТА В КРИВОРОЖЬЕ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 11 IX 1959)

К железисто-кремнистым формациям докембрия, как известно, приурочены промышленные месторождения амфибол-асбеста. Наиболее изучены крупнейшие в мире месторождения Южной Африки (Трансвааль и Капская колония). Амфибол-асбест здесь образует серии параллельных послойных жил с поперечноволокнистым строением и представлен крокидолитом и чередующимися жилами крокидолита и амозита. Вмещающими амфибол-асбест породами являются метаморфизованные железистые песчаники и железистые глинистые сланцы.

По Дютуа, амфибол-асбест образовался при метаморфизме первичных магматических пород под термальным воздействием диабазов и ультраосновных пород без привноса вещества извне. Совместное нахождение щелочного и магнезиально-железистого амфибол-асбестов Дютуа объясняет сменой перигидротермальных осадков в условиях древних речных дельт. В период трансгрессии моря отлагались морские осадки, давшие впоследствии крокидолит, в период регрессии моря — пресноводные осадки, давшие амозит⁽⁵⁾.

В гипотезе Дютуа вызывает сомнение необходимость предположения существования в докембрии морского бассейна высокой солености⁽⁴⁾ и предложенное, механическое, объяснение чередования жил крокидолита и амозита наступлением и отступлением этого моря.

Изучение амфибол-асбестовой минерализации в докембрийских железисто-кремнистых породах Украины (криворожская серия) не подтвердило гипотезы.

В результате произведенных исследований было установлено, что в Криворожье, так же как и в Южной Африке, имеется совместно магнезиально-железистый и щелочной амфибол-асбест.

В Криворожье магнезиально-железистый амфибол-асбест представлен куммингтонит-асбестом (от 51 до 82% грюнеритовой молекулы). Щелочной амфибол-асбест представлен главным образом магний-крокидолитом амфибол изоморфного ряда рибекит—глаукофан; 61% рибекитовой молекулы⁽²⁾ и реже крокидолитом.

В табл. 1 приведено сопоставление химических анализов амфибол-асбестов.

Куммингтонит-асбест приурочен к куммингтонитсодержащим роговикам и сланцам, где он образует послойные и секущие жилы.

По взаимоотношению породообразующего куммингтонита с куммингтонит-асбестом и по зависимости их химических составов генезис куммингтонит-асбеста устанавливается довольно определенно, как результат деятельности метаморфических растворов, без привноса вещества извне.

Окислы	Магнезиально-железистый амфибол-асбест		Щелочной амфибол-асбест		
	амозит (1)	куммингтонит-асбест (по 8 анализам)	крокидолит Ю. Африки (по 15 анализам)	магний крокидолит Кривого Рога (по 8 анализам)	крокидолит Кривого Рога (анализ № 90)
SiO ₂	36,20 — 54,00	48,82 — 51,30	52,82	52,40	50,24
Al ₂ O ₃	0 — 9,39	0,20 — 2,15	0,21	0,74	0,35
TiO ₂	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	2,40 — 12,10	2,57 — 11,90	14,84	17,66	18,05
FeO	24,30 — 43,90	24,21 — 37,73	20,39	13,37	17,12
MgO	0,70 — 8,50	5,60 — 16,74	2,06	6,03	1,38
CaO	Следы	0,28 — 2,15	0,61	1,35	1,28
MnO	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0 — 2,10	Сл. 0,90	5,31	7,40	6,91
K ₂ O	0 — 0,70	Сл. 0,18	—	0,04	0,52
H ₂ O ⁺	} 0,10 — 1,47	} 0,22 — 1,32	3,02	1,32	2,89
H ₂ O ⁻			0,24	0,26	0,52
CO ₂	—	—	—	0,36	—
П. п. п.	—	—	—	—	—
Сумма . . .			99,50	100,63	99,26

Магний-крокидолит выполняет полости между плоскостями поперечных сбросов-сдвигов небольших амплитуд в железистых кварцитах и джеспилитах, местами сопровождаясь околотрещинным натровым метасоматозом ⁽²⁾.

Характер минерализации, теснейшая генетическая связь с натровым метасоматозом, отсутствие закономерной связи химического состава магний-крокидолита с химизмом вмещающих пород и некоторые другие данные свидетельствуют о том, что магний-крокидолит является продуктом гидротерм, привнесших натрий и вызвавших натровый метасоматоз в железисто-кремнистых породах криворожской серии ^(2,3).

Крокидолит в средней свите криворожской серии встречается как минерал переотложенный, в виде войлокоподобного агрегата в кварце и в виде параллельноволокнистых агрегатов в пустотах кварцевых жил, секущих измененные натровым метасоматозом железисто-кремнистые породы (см. рис. 1). Характерной отличительной чертой крокидолита по сравнению с магний-крокидолитом является его меньшая магнезиальность, что связано, по-видимому, с малой подвижностью магния при процессе переотложения.

Куммингтонит-асбест также переотлагается, и не только кварцевыми, но и пегматитовыми жилами, образовавшимися до натрового метасоматоза (см. рис. 2). Так же, как и в случае щелочного амфибол-асбеста, куммингтонит-асбест кварцевых и пегматитовых жил наименее магнезиален.

Кроме указанных минералогических разновидностей амфибол-асбеста, в породах криворожской серии встречается полущелочной амфибол-асбест, образовавшийся при частичном метасоматическом ощелачивании куммингтонит-асбеста. Такой амфибол-асбест по химическому составу близок к куммингтониту, но содержание окиси натрия составляет 2,80—4,89%.

Анализ приведенных выше материалов свидетельствует о неприложимости взглядов Дютуа на генезис амфибол-асбеста Южной Африки к амфибол-асбестовой минерализации Криворожья, хотя в обоих случаях мы имеем аналогичные докембрийские железисто-кремнистые формации.

На основании произведенных исследований амфибол-асбестовой минерализации Криворожья мы полагаем, что разрабатывающийся амфибол-асбест в Южной Африке является переотложенным. В пользу данного предположения свидетельствуют послойный характер амфибол-асбестовых жил в Южной Африке, тогда как в Криворожье гидротермальные жилы щелоч-

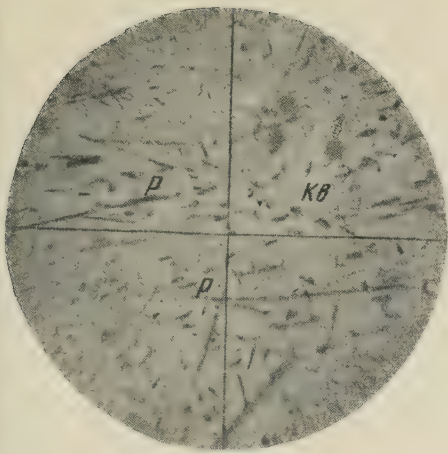


Рис. 1. Переотложенный игольчатый и волокнистый щелочной амфибол в кварце. Шлиф № 1001; 340×; николи ||. *P* — щелочной амфибол, *Kв* — кварц

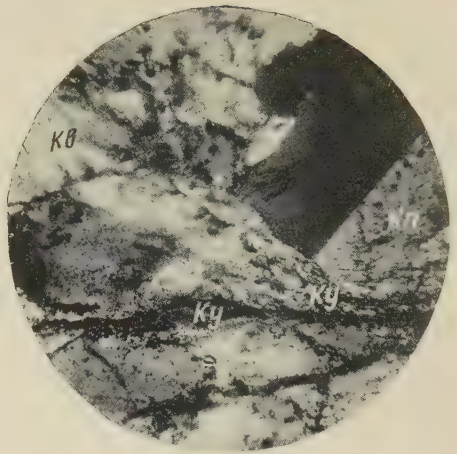


Рис. 2. Переотложенный игольчатый и волокнистый железистый куммингтонит в пегматите. Шлиф № 1012; 64×; николи ⊥. *Ку* — куммингтонит, *Кв* — кварц, *Кп* — калиевый полевой шпат

К статье Л. В. Полежаева и Н. И. Ермакова, стр. 217

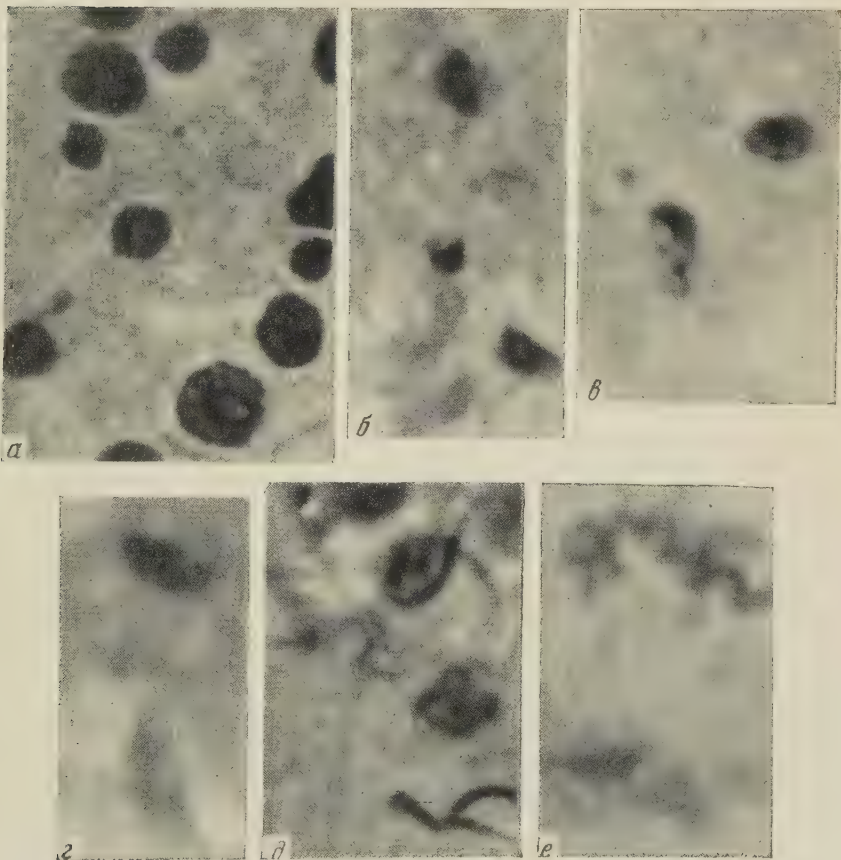


Рис. 1

го амфибол-асбеста секущие; близость химических составов южноафриканского крокидолита с криворожским переотложенным крокидолитом и отличие с гидротермальным магний-крокидолитом; отсутствие ярко выраженного натрового метасоматоза во вмещающих породах южноафриканских месторождений (последнее объясняется частично более низкотемпературными условиями переотложения, частично менее благоприятным литолого-петрографическим составом вмещающих пород).

Кроме того, данные химических анализов амозита, приводимые В. В. Аршиновым (см. табл. 1), свидетельствуют о том, что натровый метасоматоз в Южной Африке в какой-то степени имеет место, поскольку содержание окиси натрия 2,1% не свойственно магнезиально-железистым амфиболам и, по-видимому, относится к частично метасоматически ошелоченным разновидностям, подобно встречающимся в Кривом Роге. Необходимо также отметить, что породы, вмещающие крокидолит, в южноафриканских месторождениях по своему литолого-петрографическому составу и степени метаморфизма имеют аналоги среди пород не средней, а верхней свиты криворожской серии.

По-видимому, в Южной Африке разрабатывается амфибол-асбест, переотложенный из более глубоких горизонтов докембрийской железисто-осадочной формации в ее верхнюю часть, а в неразрабатываемой средней свите имеется амфибол-асбестовая минерализация криворожского типа.

В то же время вторичный переотложенный амфибол-асбест в промышленных концентрациях, аналогично южноафриканским месторождениям, Криворожье следует ожидать в верхах толщи — в породах верхней свиты криворожской серии.

Украинский геологоразведочный трест
нерудных ископаемых
Харьков

Поступило
24 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Аршинов, Неметаллические ископаемые СССР, 1, 1936. ² В. Е. Кузнецов, ДАН, 125, № 5 (1959). ³ А. С. Павленко, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1959). ⁴ Н. М. Страхов, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 73 (1947). ⁵ A. L. Durrant, Trans. Geol. Soc. S. Africa, 48 (1945).

М. А. СЕМИХАТОВ

К СТРАТИГРАФИИ ВЕРХНЕГО ПРОТЕРОЗОЯ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 12 X 1959)

До недавнего времени считалось, что на северо-востоке Енисейского кряжа, в отличие от его юго-восточной части, между кристаллическими сланцами и мраморами нижнего протерозоя и терригенным нижним кембрием залегают лишь три свиты: 1) удерейская, сложенная филлитовидными и микрокристаллическими сланцами; 2) погоруйская, представленная кварцитами, глинистыми и филлитовидными сланцами; 3) так называемые «тиллиты». Положение последних в разрезе не было точно установлено, и некоторые геологи считали их кембрием ((⁵), а также В. А. Рухин и др.). Лишь в 1949 г. геологи Эвенкинской экспедиции Всесоюзного аэрогеологического треста (О. П. Горяинова, Г. Ф. Лунгерсгаузен, В. П. Петров, Э. А. Фалькова, Н. Э. Шульц и др.) описали более молодые докембрийские отложения на северо-востоке кряжа. Выше погоруйской свиты, в бассейне р. Б. Черной (левый приток Подкаменной Тунгуски), они выделили характерные известняки так называемой свиты карточки и известняково-сланцевую чернореченскую свиту, которая, по их мнению, залегает несогласно на нижележащих свитах и соответствует шунтарской свите Ангары. Выше в разрезе докембрия названные геологи помещали еще две несогласно залегающие свиты: терригенно-карбонатную вороговскую и «тиллиты». Г. И. Кириченко (³) в кровлю протерозоя Енисейского кряжа поместил так называемую чингасанскую серию, к которой отнес «тиллиты» (краснореченская свита) и гравелиты, песчаники и глинистые сланцы суктадьминской свиты.

В такой трактовке разрез северо-востока кряжа плохо сопоставлялся с разрезами более южных районов, где верхний протерозой отличается большой стратиграфической полнотой и лишен крупных угловых несогласий. Поэтому некоторые геологи стали выражать сомнения в правильности изложенной стратиграфической схемы и допускали мысль, что кварцито-сланцевая толща северо-восточной части Енисейского кряжа соответствует не только удерейской и погоруйской свитам, но включает в себя аналоги и более молодых свит Приангарья, представленные в иной фации. Наши исследования 1957—1958 гг. позволили уточнить существующую схему расчленения верхнего протерозоя рассматриваемого района, показать значительную близость строения разрезов северо-востока и юго-востока кряжа и по-новому сопоставить их верхние горизонты.

В основании верхнего протерозоя северо-восточной части кряжа залегает мощная (1,5—2 км) толща микрокристаллических, филлитовидных и глинистых сланцев с прослоями кварцитов в нижней части. Эти породы неоднократно описаны в литературе под названием удерейской свиты, что позволяет нам не приводить здесь более подробного их описания. Отметим лишь, что в последние годы Г. И. Кириченко и А. В. Лесгафт нижнюю часть этой толщи, в которой значительное развитие имеют зеленовато-серые сланцы с хлоритом, выделяют в качестве аналога горбилокской свиты. По pp. Тее

Чапе, по данным Ф. П. и Е. К. Ковригиных и нашим, рассматриваемая толща залегает без признаков несогласия или размыва на отложениях пензенгинской свиты, а вверх постепенно переходит в отложения погорюйской свиты. Этот переход можно наблюдать в междуречье Правой Лебяжьей и Сухие Кручи, в истоках р. Немчанки (правый приток р. Чапы), по р. Чапе и в других местах. Среди зеленовато-серых и серых глинистых сланцев удерейской свиты здесь появляются прослои кварцитов, количество и мощность которых вверх по разрезу быстро растет. Нижняя, большая, часть погорюйской свиты представлена светло-серыми, желтоватыми, иногда розовыми, вишневыми и зеленоватыми кварцитами, чередующимися через 0,5—3,0 м слоями в 0,5—5 м темно-серых и черных филлитовидных, глинистых и песчано-глинистых полосчатых сланцев, которые, в свою очередь, содержат тонкие прослои и линзы кварцитов. Кварциты обычно мелкозернистые, нередко косослоистые, с волноприбойными знаками, с линзами гравийного материала; иногда они послойно обогащены плохо окатанной галькой кварца размером до 3—4 см. Характерны «веснушчатые» породы — с ржаво-бурыми пятнами от окисленного пирита. Мощность описанной толщи около 1—1,2 км. Выше, не отделяясь резкими границами, в разрезе погорюйской свиты залегает 500-метровая пачка зеленовато-серых и серых филлитизированных глинистых сланцев, среди которых кварциты образуют лишь редкие тонкие прослои. Эту пачку погорюйской свиты и вышележащие свиты докембрия можно наблюдать только в бассейне р. Б. Черной и в междуречье Б. Черной Правой Лебяжьей; в других пунктах описываемого района они не сохранились от докембрийского размыва.

По р. Б. Черной, в 2 км ниже устья р. В. Колонки, на глинистые сланцы верхней части погорюйской свиты согласно налегают (снизу вверх):

1. Сланцы глинистые, слабоизвестковистые, зеленовато-серые, с прослоями внешне не отличимых от них глинистых тонкослоистых известняков Мощность 30—40 м.

2. Известняки красновато-сиреневого и вишнево-красного цвета, тонкозернистые, с четкой тонкой полосчатостью за счет изменения окраски, тонколитчатые, с прослоями таких же, но зеленовато-серых известняков, наиболее обычными в нижней части пачки Мощность 50 м.

3. Известняки зеленовато-серые, афанитовые фарфоровидные, тонколитчатые, с тонкими (несколько миллиметров) ровными, более глинистыми, более темными прослойками и отдельными прослоями известняков, аналогичных описанному в слое 2 Мощность 120—140 м.

4. Известняки и доломитизированные известняки, темно-серые до черных, тонкозернистые, с неясно намечающейся на выветрелой поверхности полосчатостью, тонко- и толстослоистые, с отдельными мелкими кремневыми стяжениями Мощность 100—120 м.

Общая мощность описанных пород 300—340 м.

Такой же их разрез вскрывается по р. Лиственной (правый приток р. Б. Черной), в 3 км от ее устья.

Породы нижних трех пачек приведенного разреза по стратиграфическому положению, характерному облику и последовательности напластования с уверенностью могут быть отнесены к свите карточки. Породы верхней пачки не характерны для этой свиты, и вопрос о их сопоставлении с эталоном требует особого рассмотрения.

В классических разрезах Приангарья на свите карточки залегает 200—300-метровая аладинская свита, сложенная серыми известняками, доломитами, обычно с брекчиевой текстурой, с мелкими кремневыми стяжениями и с жилками и жеодами магнезита^(2,3). К северу от Ангары аладинская свита в ее типичном выражении быстро исчезает из разреза и вновь появляется лишь по р. Б. Пит, у устья р. Оявол. Выпадение аладинской свиты обычно объяснялось срезанием ее вышележащей красногорской свитой⁽²⁻⁴⁾. Накопленный за последние годы материал заставляет иначе трактовать этот вопрос.

В верховьях р. Б. Пит на характерных известняках свиты карточки залегает 100—150-метровая пачка черных и темно-серых тонкозернистых тонко- и толстослоистых известняков и доломитизированных известняков (иногда со стяжениями кремня). На нее без углового несогласия налегают глинистые сланцы красногорской (потоскуйской) свиты. В рассматриваемой пачке, в ее средней и нижней части (не в основании), залегают пласти и линзы конгломерато-брекчий, которая состоит из полуокатанных и угловатых обломков вмещающих известняков и очень редко — известняков свиты карточки, погруженных в базальный карбонатный цемент.

Рассматриваемую пачку известняков, как правило, относят к красногорской свите, а конгломерато-брекчии считают базальными образованиями, свидетельствующими о предкрасногорском размыве. В подкрепление этого вывода Б. Н. Горбунов (1952 г.), а следом за ним и другие геологи, ссылались на то, что в верховьях Б. Пита интересующая нас пачка залегает то на вишневых, то на зеленовато-серых известняках свиты карточки. Однако этот факт сам по себе не может рассматриваться как доказательство несогласного налегания темных известняков на различные горизонты свиты карточки, так как пачки, выделяющиеся в последней по окраске пород, не выдерживаются по простиранию и замещают друг друга. Так, верхняя пачка зеленовато-серых известняков на р. Иркинеевой составляет 57% свиты по мощности, у устья руч. Ивашкин 45%, а у устья В. Ослянки всего 9%*. Весьма вероятно, что в некоторых разрезах она может полностью замещаться красными известняками — подобно тому, как последние в бассейне р. Талой полностью замещаются зеленовато-серыми (А. В. Лесгафт, 1953 г.).

Упомянутые выше конгломерато-брекчии также, по-видимому, не могут считаться базальными образованиями. Они не приурочены к какому-либо одному уровню в пачке темных известняков и доломитов, а от места к месту смещаются по разрезу, сильно варьируя в мощности и местами выклиниваясь. В составе их встречаются почти исключительно вмещающие породы; обломки их полуокатаны и «плавают» в карбонатном цементе; нередко в них наблюдаются следы подводных оползней. Все это позволяет присоединиться к мнению Ю. Н. Елхова о внутриформационном характере этих образований и считать их сингенетичной брекчией. В пользу такого допущения говорит и то, что подобные брекчии широко распространены в аладинской свите, и в частности встречаются в ней по р. Б. Пит, выше устья р. Оявол.

Наконец, укажем, что в верховьях р. Б. Пит рассматриваемые темные доломитизированные известняки и известняки иногда фациально переходят в брекчированные серые доломиты, в которых местами появляется магнетит, т. е. приобретают облик типичной аладинской свиты.

В свете изложенного представляется вполне обоснованным вывод Ю. Н. Елхова о том, что темные доломитизированные известняки и известняки, залегающие в верховьях р. Б. Пит на типичной свите карточки, не отделяются от нее несогласием и не принадлежат красногорской (потоскуйской) свите, а являются аналогами аладинской свиты р. Ангара. По своему стратиграфическому положению и составу эти известняки аналогичны темным известнякам р. Б. Черной (пачка 4 приведенного выше разреза) и вместе с ними могут быть отнесены к аладинской свите.

Стратиграфически выше описанных отложений свит карточки и аладинской в бассейне р. Б. Черной согласно залегают глинистые сланцы. Породы окрашены в серые и темно-серые тона, но при выветривании легко приобретают вишневую и бурю окраску. Встречаются красные сланцы и среди невыветрелых пород. Сланцы в своем большинстве обладают хорошо заметной тонкой слоистостью и содержат редкие прослои темно-серых алевролитов и алевроит-глинистых сланцев, а в верхней части — и линзы (в 1—3 см) сидерита. Мощность описанных пород 350—400 м.

* Напомним, что в упомянутых разрезах на свите карточки аладинская свита залегает с постепенными переходами.

Выше также вполне согласно залегает мощная карбонатная свита. Ее нижняя часть, мощностью 400—450 м, представлена светло-серыми, желто-серыми и иногда сиреневыми массивными сахаровидными доломитами, иногда со строматолитами типа колления. Верхняя часть свиты сложена серыми и темно-серыми тонкозернистыми, и, реже, афанитовыми слоистыми известняками мощностью около 200 м. Таким образом, мощность всей свиты 600—650 м. На нее согласно налагает свита черных, темно-серых и, реже, оливковых глинистых и иногда углисто-глинистых сланцев с редкими тонкими прослоями алевроит-глинистых сланцев и алевролитов. Несколько выше ее середины в 70-метровой пачке сланцы чередуются с черными известняками. Видимая мощность свиты 1000—1100 м, она выполняет ядро Черноречинской синклинали.

Описанные три свиты залегают выше свит карточки и аладынской; по своему стратиграфическому положению, составу и последовательности они хорошо сопоставляются соответственно с красногорской, джурской и шунтарской свитами юго-восточной части Енисейского кряжа. К сожалению, в джурской свите р. Б. Черной не найдены конофитоны, характерные для этой свиты в Приангарье. Но это не может помешать проводимым сопоставлениям. Конофитоны в джурской свите присутствуют лишь в Приангарских разрезах, а к северу от Ангары они вскоре исчезают, и их место занимают коллени, во многом сходные с коллениями из джурской свиты р. Б. Черной.

Аналоги более молодых, чем шунтарская, докембрийских свит на севере Енисейского кряжа не известны. Вороговскую свиту и чингасанскую серию, которые считались ранее докембрием, правильнее относить к нижнему кембрию, так как они залегают в основании согласно пластуемойся трансгрессивной серии кембрия и от нижележащих образований отделены угловым несогласием и глубоким разрывом (¹, ⁶).

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
10 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Григорьев, М. А. Семихатов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1958). ² Г. И. Кириченко, Матер. по геол. Сибирской платформы, М., 1955. ³ Г. И. Кириченко, Тр. Междуведомств. совещ. по разработке, униф. страт. схем Сибири, М., 1958. ⁴ А. В. Лесгафт, Тр. Междуведомств. совещ. по разработке униф. страт. схем Сибири, М., 1958. ⁵ И. Г. Николаев, Тр. Главн. геол.-разв. упр., 49, № 7 (1930). ⁶ М. А. Семихатов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 7, (1959).

Г. П. ТАМРАЗЯН

ТЕКТОНИЧЕСКИЕ СОЧЛЕНЕНИЯ КАВКАЗА И ЗАКАСПИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 22 X 1959)

Проблема соотношения Кавказа и Закаспийской области издавна привлекала к себе внимание многих исследователей (Э. Зюсс, А. П. Карпинский, А. Д. Архангельский, Г. В. Абих, И. М. Губкин, В. П. Ренгартен, С. М. Апресов и др.), хотя до последнего времени она не могла получить окончательного разрешения, так как отсутствовали необходимые фактические материалы, в особенности для наиболее спорных и наименее изученных районов в пределах Каспийского моря. Проведенные в самое последнее время многочисленные геологоразведочные и геофизические работы позволяют подойти к окончательному решению этой проблемы.

Для решения поставленной задачи необходимо прежде всего более детально изучить области погружения на западном и восточном побережьях Каспийского моря. Особенно значительный интерес представляет западный борт Каспийской депрессии, в частности Апшеронский полуостров и прилегающие морские районы.

Проведенная нами работа (7) по выяснению основных структурных зон Апшеронского полуострова и прилегающих районов Каспийского моря (вплоть до его восточного борта, с охватом и части последнего) показала, что в пределах погружения Большого Кавказа отчетливо протягиваются к юго-востоку два антиклинория (или антиклинальные зоны): Северо-Апшеронский (САА) и Центрально-Апшеронский (ЦАА) — и два синклинория (или синклинальные депрессионные зоны): Северо-Апшеронский (САС) и Южно-Апшеронский (ЮАС); кроме того, от Центрально-Апшеронского антиклинория ответвляется к Юго-юго-востоку Фатьмаи-Макаровская антиклинальная зона (см. рис. 1).

Центрально-Апшеронский (ЦАА) антиклинорий представляет главнейшее региональное структурное поднятие, прослеживающееся от западного побережья Каспийского моря к его восточному побережью и продолжающееся на суше по обе стороны от моря. Продолжение Центрально-Апшеронского антиклинория к востоку от структуры Апшеронского порога проходит через выявленные (5) структуры Нового Грязевого вулкана, банки Ливанова, грязевого вулкана Губкина, банки Жданова и подходит к структуре Челекена. Еще далее, к востоку от Каспийского моря, продолжением этого структурного подъема является Челекен-Худайдагский антиклинорий (главнейшая антиклинальная зона Прибалханского района), охватывающий с запада на восток кулисообразно располагающиеся структуры Челекена, Котур-тепе, Небит-Дага, Монжуклов и Худай-Дага (рис. 1).

Структура Челекен-Худайдагского антиклинория осложнена зоной разломов (Главный Прибалханский разрыв), являющейся продолжением региональной зоны разломов Центрально-Апшеронского антиклинория*.

* О продолжении Главного Прибалханского разрыва в море свидетельствует целая цепь связанных с ним подводных грязевых вулканов, своим расположением трассирующих направление разрыва.

К северу от Центрально-Апшеронского антиклинория располагается крупная депрессионная зона — Северо-Апшеронский синклинирий (САС), проходящий севернее Апшеронского полуострова и островов Артема, Жигулей, Нефтяные Камни и продолжающийся на восточном побережье Каспия в виде цепи синклиналей, примыкающих с юга к Передовой антиклинальной цепи Копет-Дага.

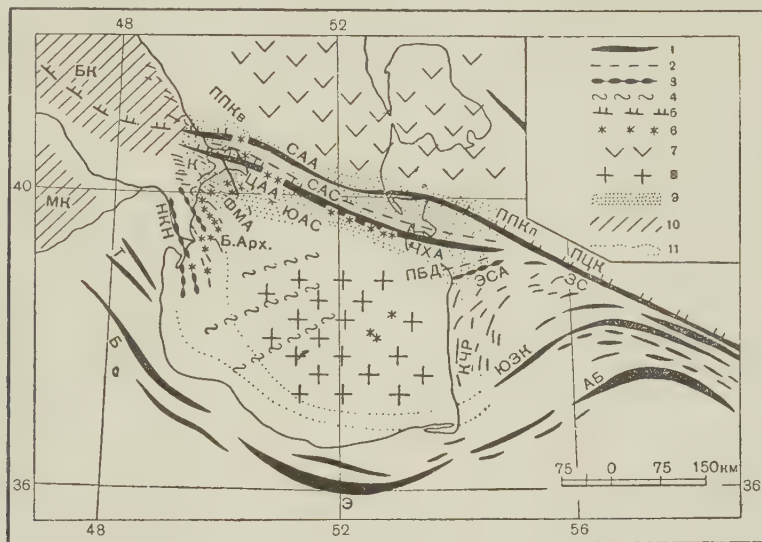


Рис. 1. Схема сочленения и структурных связей Кавказа и Закаспия. 1 — антиклинории (антиклинальные зоны), 2 — синклинирии (синклинальные зоны), 3 — антиклинальные складки, 4 — пологие впадины в Каспийской впадине, 5 — разрывы, 6 — морские (подводные) грязевые вулканы, 7 — стабильные или почти стабильные территории (платформы, срединные массивы и т. д.), 8 — Южно-Каспийский жесткий срединный массив и Южно-Каспийская впадина, 9 — Каспийский геоструктурный перешеек, 10 — горные сооружения Большого и Малого Кавказа, 11 — намечающееся продолжение далекой южной ветки юго-восточного погружения Большого Кавказа. СКА — Северо-Апшеронский антиклинорий; ПЦК — Передовая антиклинальная цепь Копет-Дага; САС — Северо-Апшеронский синклинирий; ЭС — синклинальная зона к югу от Передовой антиклинальной цепи Копет-Дага; ЦАА — Центрально-Апшеронский антиклинорий; ЧХА — Челекен-Худайдагский антиклинорий; ЮАС — Южно-Апшеронская депрессионная (синклинальная) зона; ПБА — Прибалханская депрессия; ФМА — Фатма-Макаровская антиклинальная зона; ЭС — Эрдек-ли-Сыртланлинская антиклинальная зона; ППКА — Передовой предгорный прогиб Кавказа; ППКи — Передовой предгорный прогиб Копет-Дага; К — Кобыстан; НКН — Нижне-Курунская низменность; Б. Арх. — Бакинский архипелаг; КЧР — Кеймиро-Чикишлярский район; ЮЗК — Юго-западное погружение Копет-Дага; АБ — Аладаг-Биналудская складчатая система; Э — Эльбурская складчатая система; Б — Богровдагская складчатая система; Т — Талышская складчатая система; МК — Малый Кавказ; БК — Большой Кавказ

Располагающийся к северу от САС Северо-Апшеронский антиклинорий (СКА), протягиваясь через антиклинальные поднятия камней Два брата, Апшеронская, Цюриба и Андриевского, продолжается далее на восток-северо-восток, в сторону Туркменского побережья (в пределах Туркмении продолжение СКА проходит через Куба-Даг *, Большой Балхан, Кюрен-Даг и другие складки Передовой антиклинальной цепи Копет-Дага).

* Куба-Даг по сравнению с другими участками северо-западного погружения Передовой цепи структурно оформился раньше и в этом отношении ближе к эпигерцинской платформе, от которой, однако, он отличается своей значительной мобильностью.

Северо-Апшеронский антиклинорий, как отмечено ⁽⁷⁾, осложнен крупной зоной тектонических разрывов, являющейся продолжением громадной системы виргационных крупных разломов, проходящих вдоль южного ограничения центрального поднятия Главного Кавказского хребта на расстоянии около 1000 км (по данным ⁽⁴⁾). В пределах Туркмении этот разрыв находит свое продолжение вдоль северного склона Передовой цепи Копет-Дага на огромном протяжении (надвиг термальной зоны ⁽³⁾). Следовательно, вдоль всей Кавказо-Копетдагской системы проходит по существу единая (местами кулисообразно расположенная и виргационная) грандиозная система разломов, простирающаяся на 2000 км и более и имеющая тем самым, по-видимому, планетарное значение *.

К северу от Северо-Апшеронского антиклинория (САА) располагается продолжающееся с северо-запада и здесь сужающееся далекое восточное погружение передового прогиба Кавказской складчатой системы (или краевого прогиба Русской платформы в области Предкавказья). Продолжением передового прогиба Кавказа является передовой предгорный прогиб Копет-Дага (Прикопетдагская предгорная впадина по ⁽³⁾), протягивающийся более чем на 500 км и проходящий ⁽³⁾ в его северо-западной части вдоль северного склона Большого Балхана (Северо-Балханский прогиб). Прикопетдагский предгорный прогиб в сторону Каспийского моря резко сужается**.

Еще к северу от этой в пределах Каспийского моря узкой переходной приплатформенной зоны располагается сдавливающая южнее расположенные области стабильная тектоническая зона (Средне-Каспийский массив, Красноводско-Карабогазский массив ⁽⁹⁾ и др.).

В направлении к югу от Центрально-Апшеронского антиклинория располагается Южно-Апшеронская асимметричная депрессия — синклиорий (ЮАС)***. Продолжением ЮАС на востоке является расширяющаяся к юго-западу Прибалханская депрессионная зона, располагающаяся к югу от Челекен-Худайдагского антиклинория.

Южно-апшеронская депрессия осложняется почти диагональной к ней Фатьмаи-Макаровской антиклинальной зоной, а Прибалханская депрессия — диагонально пересекающей ее в юго-западном направлении Эрдекли-Сыртланлинской антиклинальной зоной ****.

Непосредственно к югу от вышерассмотренных структурно-тектонических зон располагается Южно-Каспийская впадина, представляющая жесткий срединный массив***** , своей конфигурацией предопределивший распо-

* Возникновение этой системы разломов восходит по меньшей мере к мезозою. Для Южного склона Главного хребта Кавказа его возникновение приурочивают ⁽⁴⁾ к верхнему палеозою.

** Рассмотрение положения Куба-Дага и Большого Балхана в геоструктурном плане сочленения Кавказа и Закаспия показывает на закономерность и с этой точки зрения ранее сделанного вывода о необходимости отнесения упомянутых складчатых сооружений северо-западной Туркмении к передовым поднятиям альпийской геосинклинальной области (Д. В. Наливкин, М. В. Муратов и др.).

*** Южно-Апшеронская депрессия (синклиорий) не отличается наличием отчетливого южного борта, она (моноклираль, осложненная складчатостью) как бы постепенно переходит во впадину Южного Каспия, хотя по глубоким горизонтам (на глубине нескольких километров) в направлении к этой впадине сейсморазведка как будто выявляет подъем ⁽⁸⁾. Примерно аналогичная картина наблюдается и в отношении юго-западного погружения Прибалханской депрессии.

**** Подробное рассмотрение тектоно-структурных зон по западную и восточную часть от Каспийской впадины указывает на симметрию этих зон, причем ось симметрии проходит в общем примерно в северо-северо-восточном направлении.

***** Южно-Каспийский срединный массив приурочен к мощному шву земли, и в него поднялись наиболее глубоко расположенные массы земной коры и подстилающих участков, ныне выделяющиеся в виде регионального максимума силы тяжести. В неогеновое время (отчасти и ранее) Южно-Каспийский срединный массив, подвергаясь крупным опусканиям, превратился в область наложенной впадины, осложненной приразломными структурами (характера вытянутых в северо-восточном направлении пологих валов и флексуриобразных изгибов), ныне выделяемыми по вновь составленным подробным батиметрическим картам. Заметим также, что Южно-Каспийский массив в прошлом временами мог быть источником сноса терригенных материалов в прилегающие опускавшиеся геосинклинальные зоны.

тожение окружающих его подвижных геосинклинальных участков и простирание окружающей антропоген-неогеновой складчатости (см. рис. 1). Южно-Каспийский жесткий срединный массив своим расположением в историческом аспекте как бы разъединяет погружение юго-восточного Кавказа, отодвигая его южную ветвь на юг; здесь складки Нижне-Куринской низменности и Бакинского архипелага заворачивают на юго-юго-восток и затем приобретают почти меридиональную ориентировку, как бы огибая срединный массив с запада и отвечая общим меридиональным опусканиям всей Каспийской депрессии. Более интенсивный заворот к югу более южных складок Бакинского архипелага указывает на больший подъем в этом направлении глубинных масс жесткого Южно-Каспийского массива. Южно-Каспийский массив также обусловил крутой заворот складок Кеймиро-Чикишлярского района и юго-западного погружения Копет-Дага на юго-юго-запад и в меридиональном направлении. Южная ветвь погружения Юго-Восточного Кавказа, обогнув с юго-запада и юга жесткий Южно-Каспийский массив, как бы имеет свое продолжение в юго-западных виргациях Копет-Дага *.

Наконец, на крайнем юге Каспийского моря проходит отодвигающаяся к югу складчатая система Эльбурса, продолжающаяся на востоке в виде Аладаг-Биналудской дуги Туркмено-Хоросанской складчатой системы, а на западе-северо-западе находящая свое продолжение в складчатости Богров-Дага и Талыша и через них Малого Кавказа, как это отмечалось ранее (3) и др.).

Южно-Каспийский жесткий массив отделяется от срединных массивов и вообще стабильных зон Среднего Каспия и прилегающих территорий мобильной зоной, протягивающейся между ними почти в широтном направлении и соответствующей глубокому прогибу** в поверхности Мохоровичича с глубиной залегания подошвы земной коры в осевой части этого прогиба (по (1)) в 45—50 км.

Поступило
21 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Н. Годин, Н. П. Луппов и др., Советская геология, № 1 (1958).
² В. В. Денисевич, Геология нефти, № 7 (1957). ³ П. И. Калугин, Тр. Инст. геол. АН ТуркмССР, 1, 1956. ⁴ К. Н. Паффенгольц, Геологический очерк Кавказа, Изд. АН АрмССР, 1959. ⁵ В. Ф. Соловьев, Л. С. Кулакова, Тр. Инст. геол. АН ТуркмССР, 1, 1956. ⁶ Г. П. Тамразян, Докл. АН АзербССР, № 3 (1956). ⁷ Г. П. Тамразян, ДАН, 130, № 5 (1960). ⁸ Г. Г. Тумикян, С. Я. Рапопорт, Нов. нефт. техн., сер. геол., № 4 (1957). ⁹ А. Л. Яншин, Сб. памяти А. Д. Архангельского, Изд. АН СССР, 1951.

* В месте обхода Южно-Каспийской впадины с юга Кавказо-Копетдагская складчатость ослабляется; палеогеографические условия здесь были менее стойкими, что в историческом разрезе отразилось в смене флишевых фаций Большого Кавказа неритовыми фациями Копет-Дага (3).

** Упомянутый глубокий прогиб в земной коре (с сопряженными с ним глубинными разломами), соединяющий в виде перешейка геосинклинальные области Кавказа и Копет-Дага и разделяющий неглубоко залегающий фундамент стабильных зон к северу и жесткого срединного массива к югу от него, в неогеновое (в особенности плиоценовое) время явился областью резкого погружения и накопления мощных толщ отложений. Этот геоструктурный перешеек, ранее названный нами Каспийским перешейком (6), воздымается в структурном отношении к западу и востоку от центральной части Апшеронского порога; Борта Каспийского перешейка в геоструктурном отношении воздымаются к северу и югу в сторону прилегающих стабильных тектонических участков земной коры).

А. Д. ЩЕГЛОВ

О СТАДИЯХ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В МОЛИБДЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЗАБАЙКАЛЬЯ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 9 XI 1959)

Среди молибденовых месторождений Забайкалья выделяется большая группа генетически связанных с трещинными послескладчатыми интрузивами гранитоидных пород мезозойского возраста.

Рассматриваемые месторождения, как правило, представлены сериями кварцевых жил или рудными зонами штокверкового типа, располагающимися как в пределах рудоносных интрузивов, так и в разнообразных породах, вмещающих последние.

Характерной особенностью месторождений является их формирование в несколько стадий минерализации, отделенных друг от друга тектоническими подвижками. Стадии минерализации отчетливо устанавливаются на многих месторождениях по пересечению рудных жил и прожилков различного минерального состава, а также по наличию руд с брекчиевой текстурой, в которых обломки ранее отложенных минеральных ассоциаций сцементированы агрегатами минералов, образовавшимися позднее.

По своему составу послескладчатые молибденоносные интрузивы разделяются на две группы. В первую, более широко распространенную, входят умереннокислые гранитоиды (биотит-амфиболовые граниты, гранодиориты и гранодиорит-порфиры); вторая группа объединяет главным образом гранит-порфиры.

Молибденовые месторождения, ассоциирующие с различными породами, имеют ряд общих черт. В то же время обобщение материала по стадиям минерализации с использованием данных работ (2, 3) и др., а также личные исследования автора позволяют выявить некоторые существенные различия в формировании молибденовых месторождений, связанных с разными типами интрузивных пород.

А. К месторождениям, генетически связанным с биотит-амфиболовыми гранитами, гранодиоритами и гранодиорит-порирами, относятся Шахтаминское, Бугдаинское, Давендинское, Амуджиканское, Сиригинское, Алексеевское и некоторые другие молибденовые месторождения Забайкалья. Как правило, в этих месторождениях устанавливается неодинаковое число стадий минерализации. Руды некоторых стадий обычно фиксируются в одних месторождениях и отсутствуют в других, а интенсивность проявления минеральных ассоциаций сходных стадий почти всегда неодинакова. Тем не менее, сопоставление последовательности проявления стадий минерализации в отдельных месторождениях позволяет выявить общую направленность в развитии рудного процесса в месторождениях группы.

В I стадию минерализации обычно формируются кварц-полевошпатовые прожилки и жилы, а иногда тела неправильной формы, в составе которых, кроме кварца и полевого шпата, устанавливаются спорадически встречающиеся флюорит, пирит, крупночешуйчатый молибденит и шеелит (месторождения Шахтама, Сиригичи).

II стадия минерализации представлена кварцевыми жилами и прожилками, сложенными крупнокристаллическим кварцем с молибденитом, обыч-

но образующим крупные кристаллы в виде розеток, мусковитом, апатитом и редким турмалином. В рудных телах, сформированных в эту стадию, иногда встречаются шеелит и висмутин (месторождения Сиригичи, Давенда, Амуджикан, Шахтама).

III стадия минерализации проявилась в месторождениях группы наиболее интенсивно, и с ней связано формирование основной массы промышленных руд. Она представлена прожилками и жилами среднезернистого и мелкозернистого кварца с тонкораспыленным, мелкокристаллическим молибденитом. В жильном кварце этой стадии присутствуют в небольших количествах пирит, галенит, сфалерит, халькопирит и другие сульфиды. Постмагматические растворы, сформировавшие прожилки и жилы III стадии минерализации, вызвали интенсивную серицитизацию вмещающих пород (месторождение Сиригичи, Давенда, Амуджикан, Шахтама, Бугдая, Алексеевское и др.).

В IV стадию минерализации образуются широко развитые в месторождениях группы свинцово-цинковые руды, состоящие из галенита, сфалерита, блеклых руд, халькопирита и других сульфидов. В рудах этой стадии обычно присутствует золото (месторождения Шахтама, Бугдая, Сиригичи, Давенда и др.).

В завершающую гипогенный процесс рудообразования пятую стадию минерализации формируются безрудные карбонатные прожилки (Шахтама, Давенда, Сиригичи и др.) и в некоторых месторождениях — жилы халцедоновидного кварца (Бугдая).

В некоторых месторождениях выделяется самостоятельная стадия образования турмалино-кварцевых жил и прожилков. На Давендинском месторождении турмалино-кварцевые породы, нередко с гематитом и пиритом, цементируют обломки кварца с молибденитом. В то же время, имеются данные, свидетельствующие об обратных взаимоотношениях молибденито-кварцевых и турмалино-кварцевых руд, когда обломки турмалино-кварцевых пород оказываются сцементированными молибденоносным кварцем (Алексеевское месторождение). В некоторых случаях устанавливаются постепенные переходы в пределах одного рудного тела кварца с турмалином в молибденитсодержащий кварц (жила № 5 Алексеевского месторождения). В связи с такими данными положение турмалино-кварцевой стадии точно установить не удастся.

Б. Среди месторождений, генетически связанных с г р а н и т - п о р ф и р а м и, следует различать месторождения двух типов. Первые представляют собою, главным образом, молибдено-вольфрамовые месторождения, в которых вольфрамовое оруденение обычно проявляется интенсивнее молибденовой минерализации (Джида, Булуктай). Вторые являются собственно молибденовыми месторождениями, в которых вольфрамовое оруденение не играет заметной роли (Аректкан). И те и другие месторождения генетически связаны с крайне сходными приповерхностными трещинными интрузивами гранит-порфиров.

Однако для гранит-порфиров, с которым ассоциируют молибдено-вольфрамовые месторождения, характерен альбитовый состав плагиоклазов, в то время как для гранит-порфиров, сопровождаемых месторождениями второй подгруппы, типичны плагиоклазы олигоклаз-андезинового ряда.

Особенности формирования месторождений I типа детально изучены М. М. Повилайтис (2) и др. на примере Джидинского месторождения, где выделено 9 стадий минерализации.

Важной особенностью месторождений является то, что формирование молибденовых руд, представленных кварц-молибденитовыми прожилками с флюоритом, происходило раньше главной стадии образования вольфрамитовых руд. Первые обычно локализуются в пределах материнских интрузивов, образуя штокверки, вторые — на некотором удалении от них во вмещающих породах, где обычно представлены большими сериями кварц-вольфрамитовых жил. Рудный процесс, как правило, заканчивается образо-

ванием сульфидно-вольфрамитовых жил (с галенитом, сфалеритом, блеклыми рудами) и проявлением поздних халцедоновой (с вольфрамитом и флюоритом) и карбонатной стадий минерализации.

Месторождения второй подгруппы немногочисленны. Наиболее хорошо изученным из них является Арекитканское молибденовое месторождение, генетически связанное с небольшим штоком биотитовых гранит-порфиров. Месторождения сформировались в несколько стадий минерализации.

В I стадии образовались полевошпато-кварцевые прожилки с флюоритом и пиритом. В таких прожилках встречаются одиночные кристаллы берилла и чешуйки молибденита. II стадия минерализации представлена кварцевыми прожилками и жилами, сложенными серым крупнокристаллическим кварцем с темно-фиолетовым и изумрудно-зеленым флюоритом. Из рудных минералов в эту стадию образуются крупночешуйчатый молибденит, пирит, вольфрамит и висмутин.

Кварцевые прожилки и жилы II стадии минерализации сопровождаются интенсивно грейзенизированными вмещающими породами с четко выдержанными в альбандах рудных тел зонами слюдистых грейзенов с пиритом, молибденитом и флюоритом. В III стадию минерализации, проявившуюся на месторождении наиболее интенсивно, сформировались многочисленные молибденито-кварцевые прожилки и жилы, в которых мелкочешуйчатый молибденит располагается в виде тонких параллельных полосок, благодаря чему жилы и прожилки приобретают полосчатое строение. Кроме молибденита, в рудах III стадии минерализации встречается пирит, реже магнетит и полевой шпат, появляющиеся в рудах в случае залегания жил в диоритах.

Гидротермальные растворы, образовавшие кварцевые жилы и прожилки третьей стадии минерализации, вызывают интенсивную серицитизацию вмещающих их гранитоидов, сопровождаемую окварцеванием и хлоритизацией последних.

IV стадия минерализации представлена прожилками безрудного кварца, в котором иногда встречается пирит. В V стадию минерализации образовались тонкие жилки светло-фиолетового флюорита, рассекающие руды III и IV стадий. Последняя, VI стадия минерализации, проявившаяся на месторождении в ограниченном развитии, представлена кальцитовыми прожилками с цеолитом.

Необходимо отметить, что кварцевые жилы и прожилки II стадии минерализации локализируются, главным образом, вблизи и в пределах рудоносных гранит-порфиров, в то время как образования III стадии размещаются в одном километре от последних.

Сравнение особенностей формирования молибденовых месторождений Забайкалья, генетически связанных с трещинными послескладчатыми интрузивами разного состава, путем изучения стадий минерализации позволяет выявить некоторые существенные различия в их генезисе. Это прежде всего относится к молибденовым месторождениям, связанным с гранит-порфирами. Гранит-порфиры, характеризующиеся альбитовым составом плагиоклаза (альбитовые гранит-порфиры), сопровождаются комплексной молибдено-вольфрамовой минерализацией, причем в этих месторождениях вольфрамовое оруденение проявляется позднее молибденовой минерализации (Джида, Булуктай, Чемуртай, Байба и др.). Являясь более высокотемпературными, молибденовые руды первых стадий минерализации локализируются в пределах материнских интрузивов, в то время как вольфрамовое оруденение последующих стадий размещается в удалении от них в зоне экзоконтакта (Джида, Чемуртай). Гранит-порфиры с плагиоклазами олигоклаз-андезинового состава (олигоклазовые гранит-порфиры) сопровождаются главным образом молибденовой минерализацией, которая проявляется интенсивнее и позднее вольфрамового оруденения. Последнее приурочено преимущественно к массивам рудоносных гранит-порфиров, тогда как молибденовые руды, накладывающиеся на вольфрамовые, локализируются в удалении от материнских пород (Ареkitкан, Нырок).

В первой группе месторождений образование молибденовых руд сопровождается процессами грейзенизации вмещающих пород (Джиды). Серицитизация является наиболее характерным процессом изменения боковых пород в молибденовых месторождениях, связанных с олигоклазовыми гранит-порфирами (Ареикиткан).

Молибденовые месторождения, связанные с гранодиоритами, биотит-амфиболовыми гранитами и гранодиорит-порфирами, характеризуются широким развитием сульфидных минералов, образующихся в самостоятельную стадию минерализации, при ничтожном проявлении раннего вольфрамового оруденения, представленного главным образом шеелитом. В молибденовых месторождениях, связанных с гранит-порфирами, самостоятельная стадия формирования свинцово-цинковых руд не наблюдается. На Ареикитканском месторождении в период времени, соответствующий на других молибденовых месторождениях периоду образования свинцово-цинковых руд (Шахтама, Давенда, Сиригичи), формируются безрудные кварцевые прожилки IV стадии. Последние отчетливо накладываются на кварцевые прожилки с мелкочешуйчатым молибденитом (III стадия) и пересекаются, в свою очередь, поздними флюоритовыми жилками.

В ранние высокотемпературные стадии минерализации наиболее интенсивное отложение молибденита происходит до образования вольфрамовых руд только в месторождениях, связанных с альбитовыми гранит-порфирами. В месторождениях, ассоциирующих с умеренно-кислыми гранитоидами (гранодиоритами и биотит-амфиболовыми гранитами), а также с олигоклазовыми гранит-порфирами, основная масса молибденита образуется позднее вольфрамовых руд, в III стадию минерализации. Формирование сульфидных руд (галенит + сфалерит + халькопирит + блеклые руды) происходит в IV стадию минерализации из еще более низкотемпературных рудоносных растворов и наблюдается только в молибденовых месторождениях, генетически связанных с интрузивами биотито-амфиболовых гранитов и гранодиоритов. В завершающую стадию минерализации во всех месторождениях формируются безрудные карбонатные прожилки.

Такая последовательность проявления стадий минерализации в молибденовых месторождениях, по-видимому, свидетельствует о том, что в большинстве из них «по мере охлаждения послемагматических растворов возникают все наиболее и наиболее благоприятные условия для химических реакций катионов тяжелых металлов с анионами S^{2-} с выпадением из растворов нерастворимых сульфидов» (1). Наличие в месторождениях карбонатных прожилков, проявляющихся только в конце рудного процесса, со всей очевидностью показывает, что «на ранних стадиях рудообразования углекислый газ не принимает участия в химических реакциях при минералообразовании» (1).

Кроме рассмотренных выше молибденовых месторождений, генетически связанных с трещинными послескладчатыми интрузивами, формирующимися на небольших глубинах, в Забайкалье известны молибденовые месторождения, ассоциирующие с лейкократовыми обычно двуслюдяными гранитами. Последние иногда слагают крупные плутоны и консолидируются в абиссальных условиях. Молибденовые месторождения, контролируемые такими интрузивами, имеют простой минеральный состав (кварц, крупночешуйчатый молибденит, пирит, редко шеелит, касситерит и висмутин) и образуются, как правило, в одну стадию минерализации (месторождения Гутайское, Монгольское, Боглюнское, Грехневское, Студенческое и др.).

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
5 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

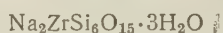
¹ А. Г. Бетехтин, Сборн. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, Изд. АН СССР, 1953. ² М. М. Повилайтис, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1957). ³ А. А. Якжин, Сов. геол., № 50 (1956).

В. В. ИЛЮХИН и академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛОВОЗЕРИТА

Зерна этого весьма редкого минерала впервые найдены в 1935 г. в Ловозерском щелочном массиве (центральная часть Кольского полуострова) и описаны в 1939 г. В. И. Герасимовским ⁽¹⁾. Черного цвета, сильно измененный процессами выветривания минерал характеризовался раковистым изломом, твердостью ~ 5 при удельном весе 2,384 (пикнометр). Спайность макроскопически не наблюдалась. Ловозериту была приписана гексагональная симметрия, на основании оптической (приблизительно) одноосности: $N_m = 1,560$, $N_p = 1,549$, поскольку порошковая рентгенограмма на Fe-излучении не давала хороших линий. Химический анализ образцов из месторождения на р. Мурауй приводил к эмпирической формуле: $(\text{H}, \text{Na}, \text{K})_2\text{O} (\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{O} (\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_2 \cdot 6 \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CaZrSi}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

За последние два года ловозерит был обнаружен Е. И. Семеновым ⁽²⁾ в ряде других точек Ловозерского массива и притом в виде монокристаллических образцов со значительно лучшей сохранностью по сравнению с ранее описанным материалом. Был уточнен удельный вес (2,64) и выполнен новый химический анализ (И. Разина), показавший существенно большее содержание щелочей (12,40 против 5,6%), кремнезема (55,6 вместо 52%) и меньшее H_2O (8,23 вместо 15%). Сейчас более вероятной представляется формула



с добавочным количеством (около полумолекулы) NaOH .

Рентгенографическое исследование неограниченных монокристаллических обломков ($d \approx 0,3 \div 0,8$ мм) от свежих образцов ⁽²⁾ позволило определить симметрию и геометрические параметры. В моноклинной ячейке размерами: $a = 10,48\text{\AA}$, $b = 10,20\text{\AA}$, $c = 7,33\text{\AA}$, $\beta = 92^\circ 30'$ — содержится две формульных единицы (молекулы) указанного состава. На развертках слоевых линий (вейсенбергограммах) имеются лишь интегральные погасания $h + k = 2n + 1$, определяющие рентгеновскую группу $2/mC^-$, которая включает три федоровские: $C2/m$, Cm и $C2$.

Сразу были построены три основные патерсоновские проекции, для которых использовались 116 ненулевых отражений $h0l$, 117 $hk0$ и 78 $0kl$ с интенсивностями, оцененными визуально по обычной шкале почернения.

Характерные для проекций от центросимметрических структур тройки сильных пиков, располагающихся на одной прямой ⁽³⁾, выступили только на проекции xz и отсутствовали на двух других. Распределение экспериментальных интенсивностей из статистики, проведенной по трем основным зонам, как обычным образом ⁽⁴⁾, так и с учетом наличия одного тяжелого атома в независимой части ячейки ⁽⁵⁾, также хорошо согласовалось с центросимметричным распределением в проекции xz и нецентросимметричным в проекциях xy и yz (забегая вперед, укажем, что из трехмерной статистики по всем рефлексам hkl было получено тоже нецентросимметричное распределение). Одномерный харкеровский разрез (прокол) вдоль оси y через трехмерную функцию Патерсона не выявил пиков, которые должны бы сконцентрироваться на этой оси при наличии зеркальной плоскости, перпендикулярной оси b , и, таким образом, единственно возможной оказалась нецентросимметрическая группа $C2$, в которой чередуются двойные

си — поворотные и винтовые. Из-за резко выраженного наложения патер-
оновских пиков и сосредоточения их в полосах, параллельных осям яче-
и в проекциях xz и yz и диагоналям в проекции xy , даже на центросиммет-
ричной проекции не дали результатов ни метод суперпозиции (⁶⁻⁹), ни ста-
стистический (¹⁰⁻¹²), ни применение условных (взвешенных) проекций, и по-
тому была использована трехмерная патерсоновская функция $P(xyz)$.
Для ее построения мы имели развертки 13 плоскостей обратной решетки:

нормальных к b , 5 нормаль-
ных к C и 1 экваториальной,
нормальной к a ; всего было об-
работано 1850 отражений. 20 се-
чений, перпендикулярных к оси
были сосчитаны на электрон-
ной машине «Кристалл» Физи-
ко-химического института им.
Лаврова. Из большого числа
пиков удалось выделить соответ-
ствующие не только векторам
— Si , Zr — Na , но и Zr — O ,
— Si , Si — Na и некоторым
другим. Крупные пики сконцен-
трированы на сечениях $y = 0$;
2; 13; 15; 16; 22; 23; 25; 27; 28;
34; 35; 37; 38; 50.

Результат этого трехмерного
синтеза — комплекса основных
межатомных векторов — удобно
вынести на сферу, которая в ди-
аметрической проекции изображе-
на на рис. 1. Легко находимые
координаты ρ и ϕ определяют
ориентацию вектора; стоящее рядом с точкой выхода число дает длину век-
тора. Мощность пика пропорциональна площади пятна. При двух Zr в
окоцентрированной ячейке один из них всегда можно считать в начале
другой $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, и потому патерсоновские пики Zr — X дают сразу и коор-
динаты X , но только абсолютное значение, т. е. каждый раз нужно еще опре-
делить одно из двух возможных направлений вектора r_x .

Из-за наложений трехмерный синтез дал лишь приближенные коорди-
наты части атомов. Уточнение было достигнуто путем последовательных
синтезов электронной плотности для трех основных проекций: центросим-
метрической xz и обеих нецентросимметрических. С их помощью в даль-
нейшем удалось использовать и более слабые пики $P(xyz)$.

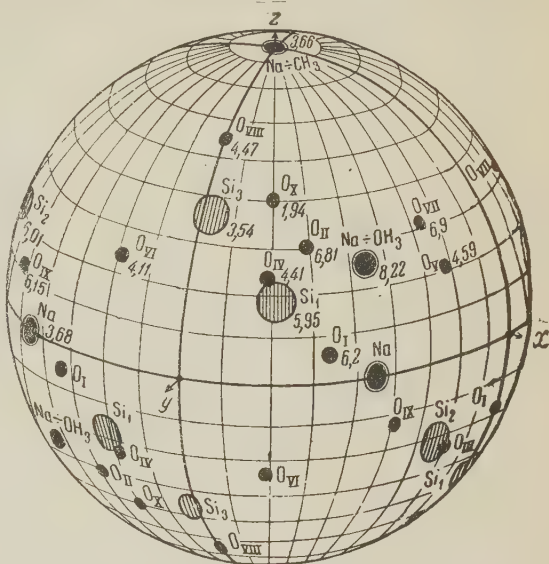


Рис. 1. Комплекс межатомных векторов
в трехмерном пространстве

Таблица 1

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
O_{VI}	0	0	0	O_{VI}	61,0	84,0	81,3
O_{VII}	21,1	49,5	26,5	O_{VII}	50,0	27,5	50,0
O_{VIII}	49,5	23,2	70,9	O_{VIII}	50,0	74,5	50,0
O_{IX}	48,0	78,2	70,9	O_{IX}	4,0	85,5	17,6
O_X	18,8	2,0	89,3	O_X	6,6	13,5	19,6
Na_2	23,0	49,5	53,0	Na_2	24,8	24,6	0,0
$Na_1 + OH$	37,1	13,5	74,0	Na_2	25,2	74,6	0,0
	37,5	87,0	78,0	$Na_1 + OH$	0,0	1,5	50,0
	62,8	17,0	75,4				

Примечание. Координаты даны в сотых долях от осей ячейки.

В табл. 1 даны координаты базисных атомов (41 независимый параметр) с ограниченной точностью в силу отсутствия в структуре центра симметрии, а также многочисленных перекрытий, но все же при удовлетворительных коэффициентах расходимости (табл. 2).

Межатомные расстояния, вычисленные по координатам табл. 1, согласуются со стандартными. В кремнекислородных тетраэдрах: $\text{Si}_1-\text{O} = 1,61-1,67 \text{ \AA}$ при $\text{O}-\text{O} = 2,55-2,74 \text{ \AA}$; $\text{Si}_2-\text{O} = 1,57-1,65 \text{ \AA}$; $\text{O}-\text{O} = 2,53-2,72 \text{ \AA}$; $\text{Si}_3-\text{O} = 1,54-1,72 \text{ \AA}$; $\text{O}-\text{O} = 2,50-2,78 \text{ \AA}$. Углы $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ при $\text{O}_{\text{VII}} 148^\circ$, $\text{O}_{\text{VIII}} 152,5^\circ$, $\text{O}_{\text{III}} 159^\circ$, $\text{O}_{\text{IV}} 162,5^\circ$. В Zr-октаэдре расстояния $\text{Zr}-\text{O} = 2,05-2,16 \text{ \AA}$ при $\text{O}-\text{O} = 2,79-3,26 \text{ \AA}$.

Таблица 2

R проекции	Без учета «0» рефлексов, %	С учетом «0» рефлексов, %	Число «нулей»
R_{h0l}	18,0	20,2	24
R_{hko}	18,5	19,5	12
R_{okl}	18,0	19,4	15

У двух катионов Na, стоящих в основной части формулы ловозерита, семь соседей на расстоянии 2,25—2,68 Å образуют обычный вокруг Na(Ca) семивершинник. Если учесть восьмой O с несколько большим расстоянием, то мы получаем вокруг Na восьмивершинник в виде несколько искаженных двух тригональных призм, сложенных квадратными основаниями.

Структурный мотив наиболее четко выступает в проекции xy (рис. 2). Чередующиеся в направлении обеих диагоналей псевдоквадратной ячейки циркониевые октаэдры и Na-восьмивершинники образуют почти точную квадратную сетку (со сторонами $\approx 7,31 \text{ \AA}$), с атомами Zr в вершинах квадрата и Na в серединах сторон. На ячейку приходится один такой слой, т. е. слои взаимно отстоят вдоль оси z на полный период $c = 7,33 \text{ \AA}$. Между атомами Zr на середине c находится еще один атом Na — из второй части формулы, но он — как то следует из химического анализа, а также из интенсивности соответствующих пиков и, кроме того, из подсчета структурных факторов — примерно наполовину замещен гидроксилом OH или, что представляется более вероятным, гидроксонием OH_3^+ . Таким образом, в соответствии с отсутствующей спайностью основной мотив структуры ловозерита — это трехмерная решетка в наиболее узком смысле слова с Zr-октаэдрами в вершинах кубических клеток: $7,31 \times 7,31 \times 7,33 \text{ \AA}$ — и с несколько искаженным углом β , равным не 90° , но $92^\circ 30'$.

Каждая (псевдокубическая) полость заселена кремнекислородным радикалом — группой $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ в виде шестерного кольца не встреченного до сих пор типа. Было предположено (хотя и не подтверждено окончательно), что в близком Zr-силикате — эльпидите имеется двухэтажное тригональное кремнекислородное кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$, являющееся результатом конденсации двух тройных одноэтажных колец ($2 \text{ Si}_3\text{O}_9 \rightarrow 3\text{O} = \text{Si}_6\text{O}_{15}$). Два таких тройных кольца мы видим и в радикале ловозерита, но, во-первых, каж-

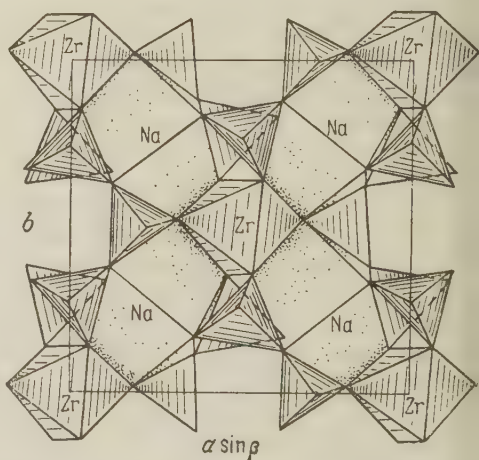


Рис. 2. Проекция структуры ловозерита на плоскость xy (в полиэдрах)

* Учет этого 50%-ного замещения Na на $\text{OH}_3(\text{OH})$ снижает коэффициент расходимости R на 1,5%.

из них разорвано и, во-вторых, они соединены между собой не зеркальной плоскостью, но горизонтальной двойной осью (рис. 3). Его можно опитать как две диортогруппы Si_2O_7 (с осью вдоль z), у которых два верхних тетраэдра соединены одиночным Si-тетраэдром, не имеющим иных связей, тоже относящимся к двум нижним. Получающееся шестерное (из шести тетраэдров) кольцо сходно с кольцами в берилле и диоптазе в том отношении, что его формула та же $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, и точно так же у каждого составляющего тетраэдра две вершины общие другими тетраэдрами, а другие две «свободны». Каждый Si-тетраэдр имеет общее ребро Na-полиэдром, одну общую вершину с Zr-октаэдром, и одну — не связанную с Zr. В связи с этим обстоятельством последние шесть вершин Si-тетраэдров приходится считать, согласно формуле минерала, гидроксильными, т. е. формулой радикала будет $[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$. Ловозерит, таким образом, становится четвертым (после афвиллита⁽¹³⁾, тектолита и $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3\text{OH})\text{OH}$ ⁽¹⁴⁾) примером силиката, в котором кремний непосредственно связан с гидроксильной группой: $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$.

Сравнение мотива ловозерита с ранее расшифрованным в нашей лаборатории Б. К. Бруновским⁽¹⁵⁾ катаплетом $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Здесь также имелись плоские катионные слои, но с гексагональным узором. Находящиеся в вершинах сетки Zr-октаэдры чередуются с 9-вершинниками вокруг Na (и частицами H_2O). Между сетками тройные (одноэтажные) кольца $[\text{Si}_3\text{O}_9]$. Расстояние между плоскостями центров катионных слоев равно 5 Å. За счет удвоения высоты кремнекислородных колец это расстояние в ловозерите $5 \times 1,5 = 7,33$ Å.

Изометрическое распределение атомов Zr, O, Na с ослабленным направлением c делает кристалл ловозерита отрицательным псевдотетрагональным, почти одноосным.

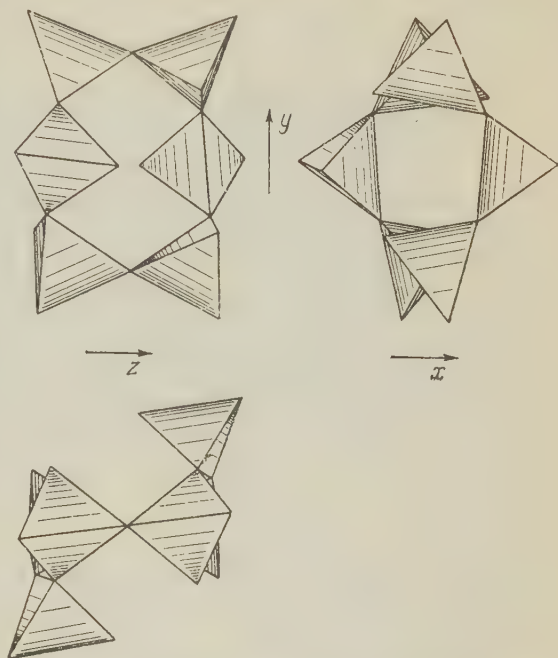


Рис. 3. Кольцо из кремнекислородных тетраэдров (проекция на плоскости xy , yz , xz)

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
7 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Герасимовский, ДАН, 25, № 9 (1939). ² Е. И. Семенов, Тр. Московского фил. АН СССР, 1960. ³ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 106, № 3 (1956). ⁴ E. R. Howells et al., Acta cryst., 3, 210 (1950). ⁵ G. A. Sim, Acta cryst., 1, 123 (1958). ⁶ M. Buerger, Acta cryst., 4, 531 (1951). ⁷ В. И. Симонов, Н. В. Белов, Кристаллография, 3, в. 4 (1958). ⁸ В. И. Симонов, Н. В. Белов, Кристаллография, 4, в. 2 (1959). ⁹ В. И. Симонов, Кристаллография, 4, в. 3 (1959). ¹⁰ W. H. Zachariasen, Acta cryst., 5, 68 (1952). ¹¹ И. М. Руманова, Тр. Инст. кристаллогр., 10, 59 (1954). ¹² Е. Г. Фесенко, И. М. Руманова, Тр. Инст. кристаллогр., 1, в. 2 (1956). ¹³ Н. Д. Megaw, Acta cryst., 5, 477 (1952). ¹⁴ L. Hellar, Acta cryst., 5, 725 (1952). ¹⁵ Б. К. Бруновский, Acta physicochim. USSR, 5, 863 (1936).

Г. М. КОРОВНИЧЕНКО

К ВОПРОСУ О КЛЕСОВИТАХ ВОЛЫНИ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 4 XI 1959)

В геологическом строении северо-западной окраины Украинского кристаллического щита особое место занимают так называемые клесовиты — тонко- и мелкозернистые аплитовидные породы, широко распространенные среди осницких гранитов в виде небольших полос, частью ксенолитов и крупных (до 10 км² и более) неправильных тел — останцев.

Изучавший эти породы в последнее время Л. Г. Ткачук⁽¹⁾ относит их к образованиям ранней фазы консолидации осницкой гранитной магмы и определяет их как аплито-граниты и микрограниты клесовского типа. Близкий взгляд на эти породы был высказан в свое время К. Смуликовским⁽²⁾, считавшим, что клесовиты являются продуктами дифференциации гранитной магмы и представляют собой шлиры аплито-гранитов. Существуют и другие взгляды на природу этих пород. Иного мнения придерживался, например, Ст. Малковский⁽³⁾, изучавший эти породы несколько ранее. Согласно его наблюдениям, клесовиты являются мигматизированными песчаниками и принадлежат к так называемой древнеполесской (нижнепротерозойской) группе.

В настоящем кратком сообщении приводятся некоторые новые данные, полученные при петрографических исследованиях 1948 г., которые, как нам кажется, не лишены интереса в вопросе выяснения природы рассматриваемых пород.

При указанных исследованиях, в частности, установлено, что клесовиты в своем составе, как правило, содержат в качестве реликтового минерала пиррофиллит.

Представлен пиррофиллит в клесовитах обычно закругленно-неправильными образованиями такой же величины, как и зерна главных породообразующих минералов (десятые доли миллиметра). Местами он выступает в виде более крупных, до нескольких миллиметров в поперечнике, скоплений, заключающих в себе зерна кварца, причем последние иногда присутствуют в заметных количествах и порода в таких участках получает blastopsemitic характер структуры. Такие участки по существу представляют собой ясно выраженные остатки ранее существовавших пород. Наконец, пиррофиллит наблюдается в виде очень частых пойкилобластовых включений (сотые доли миллиметров) в полевых шпатах и реже кварце (рис. 1). Во всех случаях пиррофиллит имеет агрегатно-чешуйчатое сложение с размером анастомозирующих между собою неделимых порядка 5—10 м.

Признаки реликтового минерала в клесовитах обнаруживает и кварц. Особенно ясно они выражены в участках отмечавшейся blastopsemitic структуры; но и в остальной части породы они также довольно ясно улавливаются. К числу их, в частности, относится резко аутоморфное отношение кварца к другим породообразующим минералам при преобладающем значении закругленных форм его зерен.

Полевые шпаты, в противоположность кварцу и пиррофиллиту, имеют в клесовитах ксенобластовый характер. Они окружают, как бы цементируют

ерна кварца, а часто полностью включают их в себя, особенно более мелкие из них, наряду с совсем мелкими, характера обычных пойкилобластовых включений. Характерны также сравнительно частые пойкилобластовые включения кислого плагиоклаза в микроклин-микропертите.

Обращает на себя внимание приуроченность рудных минералов к скоплениям пиррофиллита, причем наряду с магнетитом почти всегда присутствует в том или другом количестве гематит.

Структура клесовитов пойкило-гранобластовая с ясно унаследованными элементами ранее существовавшей бластокластической структуры.

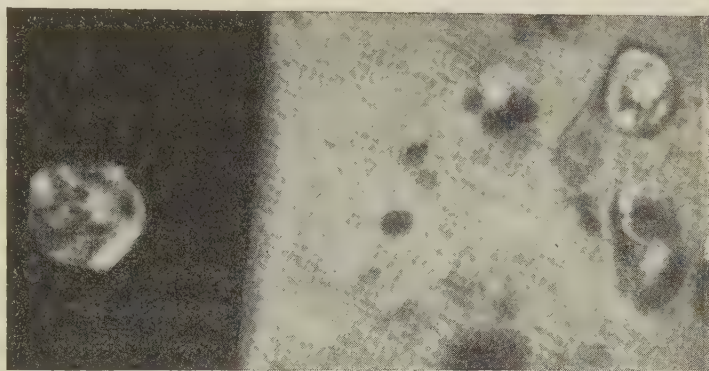


Рис. 1. Пойкилобластовые включения пиррофиллита в кварце (на погасании) и микроклине. Микрофото клесовита. $750\times$. Николь \rightarrow

Приведенные данные, по нашему мнению, дают основание считать клесовиты метасоматическими образованиями, развивавшимися в связи с процессом гранитизации. Они позволяют также сделать заключение, что исходным субстратом, давшим начало этим образованиям, были тонко- и мелкозернистые низкометаморфизованные породы, состоявшие из кварца, пиррофиллита и частью гематита. Сам процесс метасоматического преобразования последних в клесовиты, в соответствии с этими данными, протекал при значительном привносе щелочных металлов и существенно сводился к превращению ассоциации кварца с пиррофиллитом в полевые шпаты, при сохранении оставшегося в избытке кварца.

Клесовиты, таким образом, можно рассматривать как метасоматизированные остатки древней суперкрупной толщи, которая в связи с формированием Осницкого гранитного массива подвергалась глубокому процессу мигматизации, впервые установленному Ст. Малковским⁽³⁾.

Наряду с этим данные петрографических исследований показывают, что исходные породы клесовитов по всем основным признакам минерального состава и структуры отвечают осадочно-метаморфическим образованиям овручского комплекса. В этом отношении наиболее примечательным является присутствие в клесовитах пиррофиллита — одного из характернейших минералов в составе пород овруча Украинского кристаллического щита, как и ютния Балтийского щита. Особенно полно из всех изученных овручских пород они отвечают кварц-пиррофиллитовым сланцам района Славечно — Овруч, развитым в этом районе в общем комплексе с кварцито-песчаниками и пиррофиллитовыми (частью диаспор-пиррофиллитовыми) сланцами.

Соответствующие сопоставления показывают, что именно кварц-пиррофиллитовые породы типа указанных кварцито-сланцев Славечно — Овруча были в главной массе исходными в образовании клесовитов. Это подтверждается и данными химического состава клесовитов при сопоставлении их с результатами анализов кварц-пиррофиллитовых сланцев овруча.

В табл. 1 даны средние содержания окислов в молекулярных процентах в тех и других породах.

Из этих данных видно, что химический состав клесовитов полностью выводится из состава кварц-пироксилитовых сланцев Славечно — Овруча в соответствии с установленным выше процессом метасоматического образования клесовитов. В приведенных данных, в частности, в полной мере

Таблица 1

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺
Кварц-пироксилитовые сланцы овруча	79,37	0,49	8,19	1,79	0,31	0,55	0,25	0,31	0,12	8,62
Клесовиты района Клесова	80,68	0,26	8,79	0,25	0,45	0,58	0,71	3,53	2,89	1,86

находят отражение все характерные черты этого процесса: инертность поведения SiO₂ и Al₂O₃, привнос щелочей, освобождение гидроксила из решетки пироксилита при полевошпатизации и т. д.

Петрографические исследования, таким образом, ясно указывают на образование клесовитов за счет кварц-пироксилитовых пород овруча. Из этого следует также, что породы овруча являются более древними образованиями, чем осницкие граниты, заключающие в себе клесовиты. Важность этого вывода подчеркивается тем обстоятельством, что во всех стратиграфических схемах по украинскому докембрию, за единичными исключениями, возраст толщи овруча принимается за послеосницкий.

В связи с вопросом о клесовитах представляется необходимым отметить, что аналогичные метасоматические изменения овручских пород наблюдаются и в восточной части Волыни, где также встречаются породы овруча в виде разной величины останцев и частью небольших ксенолитов, но только среди пород Коростенского плутона. Исследования в районах Володарск — Волынка, Бобицы, Ушомира, Мал. Дивлина и других, проведенные нами в свое время, показывают, что ведущая роль в процессах метасоматического изменения овручских пород здесь принадлежит также полевошпатизации; наряду с полевыми шпатами в них метасоматически развивается биотит, реже мусковит, иногда амфибол или пироксен. В качестве реликтового минерала весьма характерным во всех случаях является пироксилит.

Некоторые из этих продуктов метасоматического изменения овручских пород в восточной Волыни имеют характер тонко-мелкозернистых аплитовидных пород, отвечающих клесовитам. Но более часто они в той или другой степени отличны от клесовитов; это связано в первую очередь с более сложным литолого-фациальным характером развитых здесь овручских пород.

Часто, например в виде включений, в породах Коростенского плутона встречаются моно- и олигомиктовые разнотекстурные кварцито-песчаники, которые по своей природе являются довольно стойкими в условиях гранитизации и сравнительно хорошо сохраняют свой первоначальный структурно-текстурный облик. Остатки пластов таких кварцито-песчаников овруча прослеживаются в ряде случаев на сотни метров, например в окрестностях Рудни — Шляховой, Дашинки, Бобицы, Пугачевки. Иногда они при этом обнаруживают тесные взаимопереходы с окружающими гранитоидами и многократно перемежаются с ними. Наряду с кварцито-песчаниками в восточной части Волыни встречаются роговиково-гнейсовые (в отдельных случаях силлиманит- или гранатосодержащие) породы, представляющие собой продукты метасоматического преобразования пироксилитовых и кварц-пироксилитовых сланцев овруча.

Все это служит, в частности, подтверждением того факта, что отложения овруча имеют более древний возраст, чем породы Коростенского плутона.

Не является исключением из этого и выделяемая в некоторых новейших стратиграфических схемах в качестве послекоростенской так называемая белокоровичская свита овруча, ибо породы этой последней явно испытали метасоматические превращения в названных выше районах.

Приведенные факты и соображения по вопросу о происхождении клесовитов и их аналогов с восточной Волыни позволяют сделать заключение, что отложения эпохи овруча имели широкое, следует думать повсеместное, распространение на площади, занимаемой ныне осническими гранитами и породами Коростенского плутона. Это по существу значит, что вся волынская часть Украинского кристаллического щита была областью осадконакопления в эпоху овруча. Не исключается при этом и район развития так называемых пержанских гранитов, где также фиксируются породы овручского комплекса со спорадически встречающимся в них пиррофиллитом, наряду с кианитом и андалузитом.

Выше уже указывалось, что породы овруча, служившие исходными в формировании клесовитов и их аналогов с восточной Волыни, неизменно обнаруживают черты низкометаморфизованных образований с характерной минеральной ассоциацией: кварц + пиррофиллит + (гематит). Они в этом отношении полностью отвечают породам Главного овручского поля (Белокоровичей — Овруча). Отсюда естественно допустить, что отложения эпохи овруча, прежде чем они подверглись высокотемпературному изменению в клесовиты и другие аналогичные породы, испытали на обширных пространствах своего распространения (в этом смысле регионально) метаморфизм низкой ступени.

Образование клесовитов в этой связи следует рассматривать как наложенный процесс прогрессивного метаморфизма, протекавший в связи с осническим этапом магматизма и заключающийся в замещении низкотемпературного минерального парагенезиса, указанного выше, высокотемпературным; представлен последний в общем случае ассоциацией: кварц + кислый олигоклаз + микроклин + биотит.

Поступило
2 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Г. Ткачук, Геол. журн. АН УССР, 9, в. 1—2, 36 (1948). ² K. Smulikowski, Roczn. Polsk. Tow. Geol., 7 (1931). ³ St. Malkowski, Sprawozd. Polsk. Inst. Geol., 1—2 (1927).

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Ф. М. ДЫССА, П. Г. НЕСТЕРЕНКО, М. В. СТОВАС и А. З. ШИРОКОВ

**К ВОПРОСУ О ПРИЧИНАХ ВЫМИРАНИЯ БОЛЬШИХ
ГРУПП ОРГАНИЗМОВ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 22 X 1959)

Известно, что на границе ордовика и силура, палеозоя и мезозоя, мезозоя и кайнозоя, а также на границе третичного и четвертичного периодов происходили крупные изменения в составе органического мира суши и моря, а именно вымирание одних и появление новых групп организмов.

В обоснование этого явления выдвигались различные причины. Ряд исследователей видит причину вымирания больших групп организмов в изменении климатических условий, т. е. в похолодании. Однако, как справедливо указывает А. П. Павлов ⁽¹⁾, при всем большом влиянии, которое климатические условия оказывали на судьбы органического мира, они изменялись постепенно, а не внезапно, и животные при ухудшении климата могли мигрировать в другие широты. В случаях же, когда это было невозможно, вымирание могло быть местным явлением, а не повсеместным. Еще труднее объяснить изменением климатических условий вымирание морских групп организмов.

Делались попытки объяснить причину вымирания больших групп организмов внутренней организацией этих групп. С этим можно согласиться, если речь идет о какой-нибудь одной группе, но очень трудно допустить это одновременно в отношении многих групп.

Вымирание больших групп организмов связывают также со вспышкой орогенических процессов, поскольку известно, что резкое изменение в составе органического мира совпадает по времени с крупными тектоническими процессами в земной коре.

Изменения в составе органического мира, совпадающие с тектоническими процессами, многие объясняют изменениями физико-географических условий, которые наступают в результате горообразовательных актов.

Н. М. Страхов ⁽²⁾ пишет: «совпадение вымирания и складчатости является совпадением следствия и причины, хотя конкретный механизм, здесь действующий, мы представляем себе пока лишь в очень общих и туманных очертаниях» и далее: «Для других групп, особенно морских, указать конкретно роковой фактор в сложной и менявшейся обстановке очень трудно, но факт совпадения их вымирания с орогенической фазой указывает, что здесь вымирание было как-то связано с орогенезом» ⁽¹¹⁾.

Той же точки зрения придерживается и Д. Н. Соболев ⁽³⁾.

А. П. Павлов ⁽¹⁾ указывает, что земные диастрофизмы сопровождаются обильным выделением газов, частично ядовитых, которые, растворяясь в воде, изменяют ее состав, создавая отравляющую среду, что и является одним из наиболее важных факторов вымирания больших групп организмов.

Б. Л. Личков ⁽⁴⁾ связывает преобразование одних форм в другие и возникновение новых форм с направленностью, которая отражает изменения внешней среды в ходе геологической истории. Эта среда изменялась при больших орогенических процессах как следствие перемен, происходящих во вращении Земли.

Не отрицая значения названных причин вымирания больших групп организмов, следует высказать предположение еще об одной из возможных причин изменения органического мира на суше и в море. Этой причиной является повышенная радиация.

Исследование ныне действующих вулканов показывает, что в период вулканических извержений наблюдается довольно значительная радиоактивность. Н. Н. Шаврова^(5,6) обратила внимание на наличие радия, урана и тория в современных лавовых потоках вулканов Камчатки. По ее данным среднее содержание радиоактивных элементов в лавах (в граммах на 1 г породы) следующее: радий $(0,7—1,0) \cdot 10^{-12}$; уран $(0,8—1,4) \cdot 10^{-6}$; торий $(0,7—1,6) \cdot 10^{-6}$.

При этом различия в содержании радия в относительно древних и молодых лавах не наблюдается.

По материалам Пигота⁽⁷⁻¹⁰⁾, содержание радия в лавах вулкана Килауэла находится в пределах от $0,9 \cdot 10^{-12}$ до $0,94 \cdot 10^{-12}$, Джоли⁽¹¹⁾ дает содержание радия в лавах того же вулкана, излившихся в 1875 г., $3,9 \cdot 10^{-12}$ г/г. В последующем Джоли⁽¹²⁾ привел среднее содержание радия для лавовых потоков Гавайских островов $1,1 \cdot 10^{-12}$. Столь высокие содержания радиоактивных элементов в изверженных породах должны при своем образовании вызывать повышенную радиацию.

Современный вулканизм является весьма незначительным по сравнению с гигантским вулканизмом в прошлом. На это указывают базальтовые излияния Тулэ, Сибирские и Деканские траппы, гигантские лавовые плато Колумбии и Патагонии, южноафриканские долериты Карру и т. д. Все эти гигантские излияния носили общепланетарный характер и были связаны с разломами в фигуре Земли, достигавшими четверти дуги меридиана. Эти разломы и гигантские лавовые излияния были приурочены к определенным фазам орогенеза и по времени совпадают с вымиранием определенных групп организмов.

Если учесть, что в предыдущие геологические периоды имели большое развитие геосинклинальные участки, в которых наиболее интенсивно проявлялся орогенический процесс и вулканизм, охватывая одновременно большие территории, то действие радиоактивности при извержениях должно было быть особенно интенсивным как на суше, так и в море. Об этом говорят и результаты проведенной в последние годы региональной радиометрической съемки, которая выделила обширные области изверженных пород с необычайно высокой радиоактивностью в северном Мичигане, Африке и Канаде⁽¹³⁾. Как показали эти исследования, кислые изверженные породы содержат в среднем $5,1 \cdot 10^{-6}$ г/г, а вулканическое стекло Липари (Италия) $15 \cdot 10^{-6}$ г/г урана. Среднее содержание радия в кислых породах по материалам Пула и Джоли⁽¹⁴⁾ составляет $6,21 \cdot 10^{-12}$ г/г. По определению Пигота⁽⁹⁾, содержание радия в гранитах составляет в среднем $3,03 \cdot 10^{-12}$ г/г. Торий содержится во всех изверженных породах в среднем в количестве $1,3 \cdot 10^{-6}$ г/г^(12,15). Некоторые радиоактивные образцы изверженных пород содержат $200 \cdot 10^{-6}$ г/г урана и около $500 \cdot 10^{-6}$ г/г тория⁽¹³⁾. По тем же данным некоторые вулканические отложения, как, например, в формации Уайт-Ривер в Вайоминге и в Южной Дакоте, являются источниками урана для вторичных отложений смежных формаций, а аргиллитовые пласты, содержащие измененный вулканический пепел и бентонит, содержат урана до $50 \cdot 10^{-6}$ г/г.

Большая часть углистых осадков содержит малые количества урана, но некоторые лигниты третичного и мелового возрастов содержат значительные количества урана, причем эти лигниты залегают в районах с широко распространенными залежами вулканического пепла⁽¹³⁾. Из морских осадков наибольшее количество урана содержится в красных глубоководных глинах, которые отложились за счет вулканической и космической пыли.

Известно, что характер и степень поражения, вызванного действием ионизирующей радиации, зависят как от величины дозы излучения, получае-

ой организмом, так и от времени, в течение которого происходит облучение (см., например, ⁽¹⁸⁾), т. е. малая доза в течение длительного времени действует так же вредно на организм, как и большая доза в течение короткого времени.

Известно также, что вредное действие облучения может аккумулироваться, вызывая вредные для организма последствия, и что наиболее чувствительными к воздействию радиации являются кроветворные органы и зародышевые ткани. Даже самые малые дозы ионизирующих излучений оказывают вредное генетическое действие на организм, вызывая мутации, нередко летальные, и приводя к стерильности организма.

Отсюда следует сделать вывод, что в период интенсивного орогенеза, действовавшего в течение больших промежутков геологического времени, значительные на первый взгляд содержания радиоактивных элементов в продуктах вулканических извержений заражали в течение длительного времени атмосферу Земли, предопределяя тем самым вымирание тех или иных групп организмов.

Работы Н. П. Дубинина ⁽¹⁶⁾, В. М. Красовского и И. С. Шкловского ⁽¹⁷⁾ показывают, что повышение космической радиации может привести к катастрофическим изменениям в развитии органического мира.

Днепропетровский горный институт
им. Артема

Поступило
21 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Павлов, О некоторых факторах вымирания животных в прошедшие геологические эпохи, 1924. ² Н. М. Страхов, Основы исторической геологии, 1948. ³ Д. Н. Соболев, Земля и жизнь, О причинах вымирания организмов, Киев, 1928. ⁴ Б. Л. Личков, Сборн. Чтения памяти Л. С. Берга, Л., 1956, стр. 192. ⁵ Н. Н. Шаврова, Бюлл. Вулканы, № 24, 65 (1955). ⁶ Н. Н. Шаврова, Бюлл. Вулканы, № 27, 51 (1958). ⁷ Ch. Sn. Pigot, Am. J. Sci., 5, ser. 17, 19 (1929). ⁸ Ch. Sn. Pigot, Am. J. Sci., 22, 1 (1931). ⁹ Ch. Sn. Pigot, Am. J. Sci., 25, 299 (1933). ¹⁰ Ch. Sn. Pigot, Am. J. Sci., 35, A, 227 (1938). ¹¹ J. Joli, Phill. Mag., 18, 577 (1909). ¹² J. Joli, Phill. Mag., 24, 694 (1912). ¹³ Ядерная геология, Сборн., ИЛ, 1956, стр. 122. ¹⁴ J. H. L. Poole, J. Joly, Phill. Mag., 48, 819 (1924). ¹⁵ G. Havesy, Chemical Analysis by X-Rays and its Applications, 1932. ¹⁶ Н. П. Дубинин, Вестн. АН СССР, № 8, 22 (1956). ¹⁷ В. И. Красовский, И. С. Шкловский, ДАН, 116, № 2, 97 (1957). ¹⁸ Ядерные взрывы, ИЛ, 1958.

Л. Б. БЕРЛИН

ГИСТОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЛИКОГЕНА И НУКЛЕОПРОТЕИДОВ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ КОЖИ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 12 XI 1959)

Имеющиеся в литературе данные об изменениях обмена углеводов и нуклеопротсидов в коже при заживлении ран, трансплантации и других пролиферативных процессах немногочисленны (¹⁻⁹), а при заживлении ожоговых ран и пластике дерматомными лоскутами насчитываются единицами (¹⁰⁻¹³).

Известно, что в последнее время удалось с помощью гистохимических методов, люминесцентной и ультрафиолетовой микроскопии выявить некоторые функциональные и морфологические особенности нормальных, пролиферирующих и дистрофически измененных тканевых элементов (¹⁴⁻²³).

В настоящей работе сообщаются результаты изучения гликогена и нуклеопротсидов с помощью гистохимических методов и люминесцентной микроскопии в обожженной и пересаженной коже поросят. Кожа поросят наиболее близка по строению и ряду патологических реакций к коже человека (²⁴⁻²⁶) — этим и объясняется выбор экспериментальных животных.

Изучены краевые части обширных ожоговых ран и ауто- или гомотрансплантатов, пересаженных на участки ожогов III и IV степени *. Ожоги, захватывающие 10—15% поверхности тела, наносились открытым пламенем. Одновременно с ожогом производилось заражение раны взвесями культур гемолитического стрептококка и золотистого стафилококка.

Для аутопластики использованы дерматомные лоскуты с противоположной ожогу стороны тела, а для гомотрансплантации — лиофилизированные дерматомные лоскуты, размачиваемые перед пересадкой в физиологическом растворе. Трансплантации предшествовало тщательное удаление омертвевших тканей. Материал получен путем биопсий, реже — на аутопсиях в сроки от 5 час. до 53 суток. Фиксация охлажденным 80° спиртом, 10% нейтральным формалином, центер-формолом и смесью Карнуа. Гликоген выявлялся по методу перйодат — Шифф, а нуклеопротсиды — по Фельгену, метиловым зеленым и пиронином по Браше (с контрольной обработкой соседних срезов раствором кристаллический рибонуклеазы), хромовым лаком галлоцианина по Эйнарсону и с помощью люминесцентной микроскопии. Применена обработка по Гомори для обнаружения мест активности щелочной фосфатазы.

В первые часы после ожога наблюдаются резкие сдвиги в нуклеиновом обмене разных частей эпидермиса, находящихся на неодинаковом расстоянии от краев раны. В эпидермисе, лежащем вблизи раны, ядра пикнотизированы, а рибонуклеопротсиды из цитоплазмы, сделавшейся оксифильной, исчезают (рис. 1а). В участках, расположенных несколько подальше, наоборот, цитоплазма клеток глубокой зоны, обогащаясь рибонуклеиновой

* Эксперименты были поставлены В. М. Бурмистровым, В. Г. Слинко, Р. А. Стругач и К. И. Шумихиной.

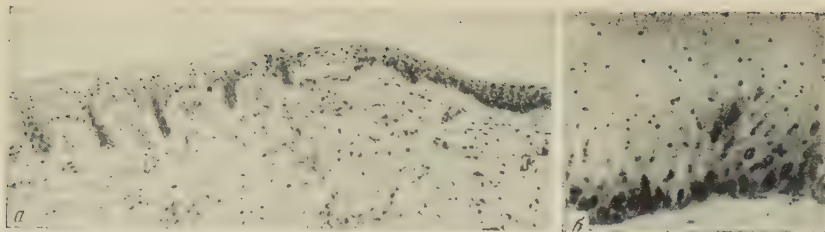


Рис. 1. *а* — общий вид края ожоговой раны; 5 час.; фиксация по Шабдашу, галлоцианин; об. 8, ок. 10X; *б* — участок глубокой и средней зон эпидермального регенерата; спирт, обработка по Гомори; об. 20, ок. 10X

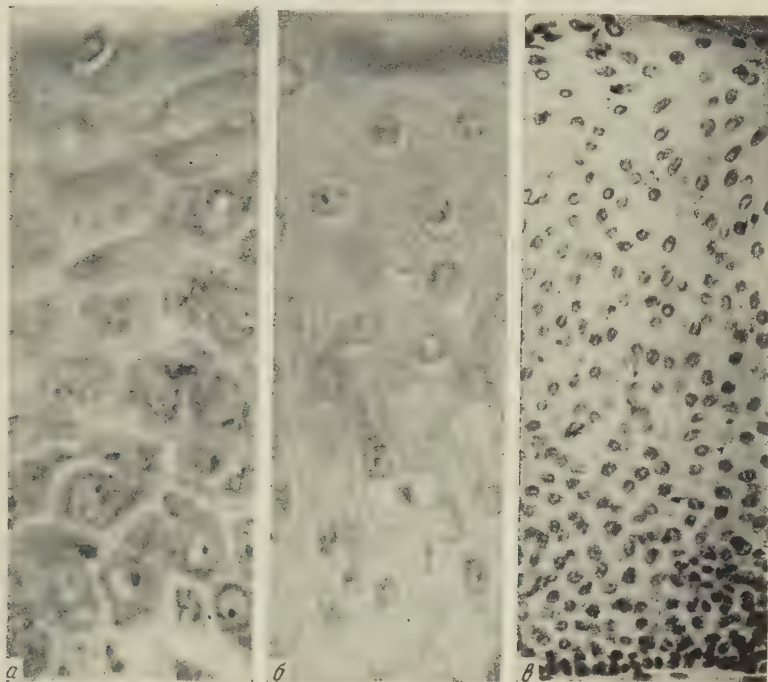


Рис. 2. Участки эпителия аутотрансплантата. *а, б* — 5 суток после ожога и 20 час. после пластики; Карнуа; метиловый зеленый — пиронин (*б* — обработка рибонуклеазой); об. имм. 90, ок. 7X; *в* — 9 суток после ожога и 5 суток после пластики; центер-формол, Фельген; об. 40, ок. 7X

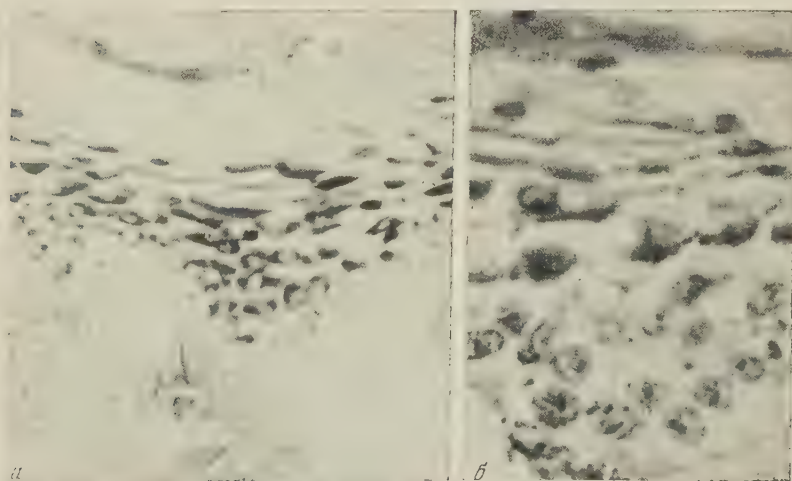


Рис. 3. Участки эпидермального регенерата, видны включения гликогена; Карнуа; периодат — Шифф. *а* — 7 суток; об. 20, ок. 10X; *б* — 14 суток; об. имм. 90, ок. 10X

ислотой, становится базофильной. Непосредственная связь между степенью базофилии цитоплазмы и количеством в ней рибонуклеопротейдов подтверждается и картинами препаратов, обработанных в растворе рибонуклеазы до окраски метиловым зеленым и пиронином (рис. 2б). Это же характерно и для эпидермиса в межсосочковых промежутках (см. рис. 1а). При заживлении ожоговых ран, а также при повреждении в участках сращения дерматомных лоскутов и приживлении трансплантатов происходит образование резко утолщенных за счет глубокой зоны многослойных эпидермальных регенератов. Их глубокая зона состоит из клеток, базофильная цитоплазма и резко увеличившиеся ядрышки которых богаты рибонуклеопротейдами (рис. 2а), а ядра содержат возросшее количество дезоксирибонуклеиновой кислоты (рис. 2в). Базофилия цитоплазмы, несомненно, зависит от значительного обогащения рибонуклеопротейдами. Это подтверждается тем, что в соседних срезах, инкубированных в растворе рибонуклеазы, цитоплазма клеток эпидермиса становится оксифильной, т. е. из нее исчезают рибонуклеопротейды. Особенно это касается внутренних частей глубокой зоны эпидермиса. Вблизи свободного края регенерата рибонуклеопротейды могут иногда находиться только в клетках глубокой зоны, а элементы средней и наружной зон полностью лишены их и потому резко оксифильны. Обогащение регенерирующего эпидермиса рибонуклеопротейдами отчетливо видно и при люминесцентной микроскопии.

Участки эпидермальных регенератов, богатые рибонуклеопротейдами, обнаруживают значительную активность щелочной фосфатазы (см. рис. 1б). В молодых соединительнотканых клетках и эндотелии широких тонкостенных сосудов грануляционной ткани, особенно во время пролиферативного периода воспаления, также значительно увеличивается количество рибонуклеопротейдов, вследствие чего их цитоплазма резко базофильна. После рубцевания соединительной ткани количество рибонуклеопротейдов указанных элементах уменьшается.

Гранулярный гликоген, отсутствующий в эпителии нормальной кожи, также в обожженном и отторгшемся эпидермисе, появляется в значительном количестве в пролиферирующем и регенерирующем эпидермисе. В отличие от рибонуклеопротейдов, гликоген обнаруживается главным образом в цитоплазме клеток средней зоны эпидермиса (рис. 3а). Отдельные его мелкие гранулы, сливаясь вместе, заполняют всю цитоплазму клетки этими включениями. Это же относится и к пролиферирующему эпителию наружного волосяного влагалища и многочисленным погружным разрастаниям эпидермиса. Лишь в более поздние сроки заживления включения гликогена могут в небольшом количестве скопиться в клетках базального слоя вблизи мембраны (рис. 3б) и даже проникать в грануляционную ткань. В ней они обнаруживаются в эндотелии широких тонкостенных сосудов и фибробластах.

Таким образом, местом преимущественного накопления рибонуклеопротейдов при регенерации кожи является глубокая зона эпидермиса, а гранулярный гликоген появляется и длительное время существует в оксифильной, бедной рибонуклеопротейдами цитоплазме клеток средней зоны.

В пролиферирующем эпидермисе можно отметить определенный градиент распределения гликогена. Он содержится в элементах средней зоны альпигиева слоя эпидермиса; особенно богата им наименее дифференцированная ее часть. По направлению к свободной поверхности гликогена становится меньше, а в поверхностных слоях, состоящих из ороговевающих ороговевших элементов, он отсутствует. Изменение гликогена при регенерации кожи показывает, что в условиях пролиферации эпидермиса и, естественно, повышения обмена происходит его усиленное расходование. Однако ресинтез гликогена оказывается избыточным, и потому он обнаруживается в эпидермисе. В результате снижения интенсивности обменных процессов, наступающего в поздние сроки, расход гликогена, вероятно, уменьшается. Отсутствие гликогена в нормальной коже и коже, взятой

в поздние сроки, позволяет предполагать, что ресинтез гликогена в этих случаях идет менее энергично и покрывает лишь его расход.

Накопление рибонуклеопротеидов пролиферирующим эпидермисом общеизвестно. Важно лишь подчеркнуть, что оно происходит в цитоплазме элементов, находящихся в глубокой зоне и лишенных включений гликогена. Можно считать, что такое гистотопохимическое распределение гликогена и рибонуклеопротеидов в регенерирующем эпидермисе является одним из функциональных проявлений установленных Н. Г. Хлопиным основных признаков эпидермиса как представителя эпителиев кожного типа — многослойности и вертикальной анизоморфности.

Военно-медицинская академия
им. С. М. Кирова

Поступило
11 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

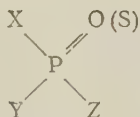
- ¹ J. Flecher, D. Glick, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 66, 452 (1947).
² J. R. G. Bradfield, Nature, 167, 40 (1951). ³ R. J. Scothorne, J. Anat., 86, 4 (1952). ⁴ W. Montagna, H. B. Chase, W. C. Lobitz, Am. J. Anat., 92, 3 (1953). ⁵ A. Remanini, Mikroskopie, 8, 11 (1953). ⁶ G. Sani, Monit. ital., 62, Suppl., 15 (1953). ⁷ С. С. Касабьян, Бюл. эксп. биол. и мед., 41, 2 (1956).
⁸ Н. Н. Васильева, Арх. патол., 17, 2 (1956). ⁹ W. Montagna, V. R. Eormisano, Anat. Rec., 122, 1 (1955). ¹⁰ H. B. Fell, J. F. Danielli, Brit. J. Exp. Pathol., 24, 196 (1943). ¹¹ W. Washburn, J. invest. derm., 24, 5 (1955).
¹² Л. Б. Берлин, ДАН, 123, № 1 (1958). ¹³ Л. Б. Берлин, Арх. анат., гист. и эмбриол., 37, 8 (1959). ¹⁴ T. Caspersson, Scand. Arch. Physiol., 73, Suppl., 8 (1938). ¹⁵ M. Heitingер, Fluorescenzmikroskopie, Leipzig, 1938. ¹⁶ S. Strugger, Jen. Zs. f. Naturwiss., 73, 97 (1940). ¹⁷ H. Bunting, G. W. Wislocki, E. W. Dempsey, Anat. Rec., 100, 61 (1948). ¹⁸ М. Н. Мейсель, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 2 (1949). ¹⁹ Ж. Браше, Усп. совр. биол., 29, 1 (1950). ²⁰ N. Schumtelfeder, Virch. Arch., 319, 294 (1950). ²¹ Б. В. Кедровский, Усп. совр. биол., 31, 1 (1951). ²² Н. Г. Хлопин, Н. А. Шевченко, Л. Б. Берлин, Бюл. exper. биол. и мед., 41, 2 (1956). ²³ Я. А. Винников, Л. К. Титова, ДАН, 116, № 5 (1957). ²⁴ A. R. Moritz, Am. J. Pathol., 23, 6 (1947). ²⁵ A. R. Moritz, F. C. Henriques, Am. J. Pathol., 23, 5 (1947). ²⁶ Н. Е. Pearce, I. Th. Payne, L. Hogg, Ann. Surg., 130, 774 (1949). ²⁷ Л. Б. Берлин, ДАН, 127, № 4 (1959).

И. А. РАПОПОРТ и Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ

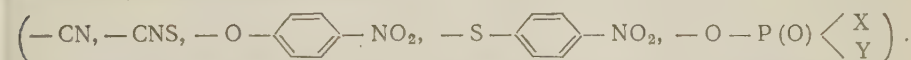
МУТАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ ХОЛИНЭСТЕРАЗЫ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 28 IX 1959)

В настоящее время установлено мутагенное действие большого числа химически активных органических соединений. Наиболее эффективные мутагены найдены среди алкилирующих⁽¹⁾ (иприты⁽²⁾, этиленимин, окись гилена⁽³⁾ и др.) и ацилирующих (кетоны⁽⁴⁾, лактоны⁽⁵⁾ и др.) агентов, то свидетельствует о нуклеофильном характере значительной доли ответственного за мутагенез биосубстрата. Большинство упомянутых мутагенов (хлорэтиламина, хлорэтилсульфиды, этиленимины, эпоксиды) обладают как *in vitro*⁽⁶⁾, так и *in vivo*⁽⁷⁾ выраженным антихолинэстеразным действием. В связи с этим представляет интерес изучение мутационной активности наиболее мощных ингибиторов холинэстеразы в группе соединений осфорилирующего типа:



где X и Y могут быть —R, —OR, —N(R)₂, а Z является галоидом или псевдогалоидной группировкой



Первые представители таких соединений (диалкилфторфосфаты) были синтезированы в 1932 г. Ланге и Крюгером⁽⁸⁾ и оказались чрезвычайно физиологически активными. Многочисленные последующие исследования в этом ряду привели к созданию группы парасимпатомиметических медицинских препаратов, а также эффективных инсектицидов, нашедших широкое применение в сельском хозяйстве.

Нами исследован генетический эффект ряда фосфорорганических ингибиторов холинэстеразы, показавших известное повышение частоты мутаций. В данном сообщении представлены результаты опытов с фторангидридом изопропилового эфира метилфосфиновой кислоты (ИМФФ), вызвавшим частые наследственные изменения.

Объектом исследований были личинки (в возрасте 24—48 час.) и имаго плодовой мушки *Drosophila melanogaster*. В опытах использовался химически чистый ИМФФ (т. кип. 55° при 15 мм, $d_4^{20,5}$ 1.10)⁽⁹⁾.

Обрабатываемый материал помещался в эксикаторы по мере достижения последних равновесной концентрации паров исследуемого вещества. Личинки и имаго содержались в пробирках с плоской агаровой питательной средой. Пробирки с имаго закрывались двухслойной марлей, с личинками — ватными пробками, удалявшимися на время обработки. Проведено две серии опытов, в I серии концентрация ИМФФ составляла 12 мг/л, во II — 5 мг/л. Время обработки от 3 до 25 мин. В I серии производилась однократная обработка, при этом 5-минутное воздействие для имаго составляет примерно LD80, а по количеству вылупившихся насекомых LD70. Во II

серии после 3—5-минутного воздействия ИМФФ к моменту завершения окукления в молодой возрастной группе была произведена повторная обработка. При этом выход имаго из куколок совершенно не снизился, в то время как токсичность для имаго составляла LD50 — LD80. Указанное различие между физиологическим эффектом для представителей всех трех стадий метаморфоза объясняется, скорее всего, специфичностью обмена у куколок. Кстати, аналогичная закономерность обнаружена нами ранее в опытах с некоторыми другими мутагенами.

Действие ИМФФ генетически анализировалось по частоте возникновения сцепленных с полом мутаций. Для этой цели была избрана линия y^{3P} , использованная в ряде предшествующих опытов. Самцы y^{3P} после

Таблица 1

	Концентрация, мг/л	Стадия развития	Экспозиция, мин.	Число хромосом	Число летальных мутаций	Процент леталей
Опыт I	12	Личинки	3—5	445	15	3,4
Опыт II	8,5	Личинки и куколки	15—25			
Опыт III	12	Взрослые насекомые	3—5	229	27	11,7
Опыт IV	8,5	То же	6—7			
Контроль	—	То же	—	812	—	—

воздействия скрещивались с самками Bcl/white. Летали и достаточно выраженные для обнаружения без микроскопа видимые мутации идентифицировались в последующем скрещивании по отсутствию самцов в потомстве самок Bcl с y^{3P} во второй X-хромосоме диплоидного набора или по одинаковому видимому морфологическому изменению у всех самцов, несущих половую хромосому, происходящую от X-хромосомы, испытавшей контакт с исследуемым веществом. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Следует еще упомянуть о четырех аутосомных видимых мутациях, возникших в опытных сериях. Из них три появились в потомстве одного самца и представляют, надо полагать, следствие редупликации одного изменения, возникшего на ранней стадии развития зародышевых клеток. В 34 случаях сцепленные с полом мутации возникли заведомо независимо — в потомстве различных самцов. Пары мутаций появлялись дважды в условиях, когда нельзя было гарантировать независимые возникновения, если бы морфологические различия между летальными (стадии гибели) не были столь велики. Только в одном случае вероятно появление двух сцепленных с полом леталей в результате единственной мутации в сперматогонии.

Три мутации из числа фигурирующих в табл. 1 представляют собой семилетали с видимым морфологическим выражением. Среди них особенно примечательно одновременное выражение двух дискретных перемен — характерной мутации fused (слившихся продольных крыловых жилок) и резкого уменьшения размера глаз. Очень вероятно связь этой одновременной мутации нескольких генов с хромосомной перестройкой, возможно типа инверсии.

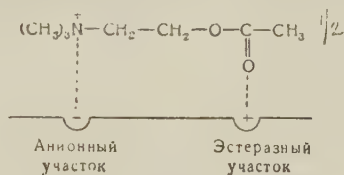
Еще одна из леталей представляла собой фракциональную переменную, связанную с реверсией для небольшой части сперматогониев, скорее всего для одной клетки из восьми, если судить по отношению летальной и нелетальной групп. Новое мутационное состояние оказалось неустойчивым для одной из клеток, возвратившейся к норме.

Сопоставление с частотой спонтанных мутаций в половой хромосоме (1 : 700 ÷ 1 : 1000) свидетельствует о способности исследованного соединения увеличивать частоту наследственных сдвигов примерно в сто раз, что соответствует, а в перспективе, видимо, превосходит эффективность дей-

влия коротковолнового излучения. Таким образом, новый трансгенационный фактор становится весьма интересным для промышленной (источники антибиотиков) и сельскохозяйственной селекции.

Приводимые ниже данные по биохимическому действию фосфорорганических соединений позволяют представить некоторые стороны механизма мешательства нового мутагена в аутокатализ. Эти данные приобретают особый интерес в связи с обнаружением значительного содержания холинэстеразы в клеточных ядрах ⁽¹⁰⁾.

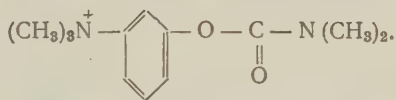
В 1947 г. было показано ⁽¹¹⁾, что токсичность фосфорных соединений связана с избирательным ингибированием холинэстеразы. Теория ингибирования была подробно разработана американской биохимической школой ⁽¹²⁾. Согласно современным представлениям, активная часть холинэстеразы содержит анионный и отстоящий от него на 4,5 Å эстеразный участки:



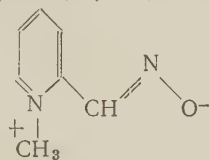
в нормальных условиях, благодаря точному геометрическому соответствию, фермент избирательно адсорбирует ацетилхолин и катализирует его гидролиз.

После завершения гидролиза активная поверхность фермента освобождается и адсорбирует новую молекулу субстрата.

Имеется два типа ингибиторов фермента. Первый включает медленно или совсем не гидролизующиеся соединения с эквивалентными ацетилхолину координирующими группами, например прозерин:

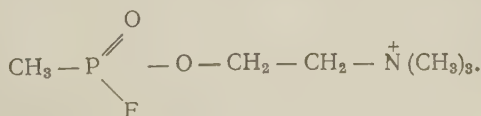


Фосфорилирующие соединения относятся к ингибиторам второго типа, блокирующим эстеразный участок холинэстеразы. Такие представления подтверждаются наличием высокоспецифических реактиваторов фосфорилированной холинэстеразы. Один из сильнейших реактиваторов — пиринин-2-альдоксимметилйодид (ПАМ) ^(12, 13)

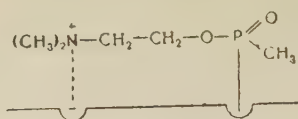


обладает нуклеофильной оксимной группой, лежащей в пределах 4,5 Å от четвертичного азота. При этом смещение альдоксимной группы в β- или γ-положение в значительной мере снижает активность. Реактивация, очевидно, состоит в координировании ПАМ на анионном участке фосфорилированного фермента и последующем перифосфорилировании с фермента на нуклеофильную группу реактиватора. Возможность таких превращений химически достаточно обоснована ⁽¹⁴⁾.

В 1958 г. Энандером было показано, что действие ряда соединений, объединяющих по существу два разобранных типа ингибиторов, не снижается известными реактиваторами ⁽¹⁵⁾. Эти соединения, полученные Таммелином ⁽¹⁶⁾ по типу инсектицидов Гоша ^(17, 18), представляют собой холиновые эфиры метилфторфосфиновой кислоты:



Чрезвычайно высокая токсичность этих соединений ⁽¹⁹⁾ и необратимое подавление ими холинэстеразы объясняются двойным блокированием фермента по анионному и эстеразному участкам:



Объектом фосфорилирования в холинэстеразе является ОН-группа серина. Это доказано как для холинэстеразы ⁽²⁰⁾, так и для химотрипсина ⁽²¹⁾, который также ингибируется фосфорилирующими агентами. Фосфорилирование серина хорошо изучено химически ⁽²²⁾. В последнее время точно определена аминокислотная последовательность в области блокирования фермента (— Asp — Ser — Gly —) ⁽²³⁾, общая для многих эстераз. Кроме серина имеются данные по фосфорилированию в физиологических условиях in vitro ОН-группы тирозина ⁽²⁴⁾.

Совокупность изложенных сведений позволяет допустить возможность прямого фосфорилирования, ответственного за мутагенез хромосомного субстрата, скорее всего белковой части гена, притом с наибольшей вероятностью для аминокислот серина и тирозина. Последняя возможность может оказаться источником известной специфики в мутагенном действии, по-видимому, более легко поддающейся экспериментальной проверке на обратных мутациях.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
17 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ch. Auerbach, Ann. N. Y. Acad. Sci., 68, № 3, 731 (1958). ² Ch. Auerbach, J. M. Robson, Proc. Soc. Edinburgh, 62, 271 (1947). ³ И. А. Рапопорт, ДАН, 60, № 3, 469 (1948); Шкварников, ДАН, 59, № 7 (1948). ⁴ И. А. Рапопорт, ДАН, 54, № 1, 65 (1946); ДАН, 58, № 1, 119 (1947). ⁵ K. A. Jensen, J. Kirk, et al., Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol., 16, 245 (1951). ⁶ K. Bullock, Biochem. J., 63, 484 (1956). ⁷ Sh. Jida, Sh. Tamura, et al., Folia Pharmacol. Japon., 51, № 1, 20 (1955). ⁸ W. Lange, G. Krüger, Ber., 65, 1598 (1932). ⁹ B. Ch. Saunders, Some Aspects of the Chemistry and Toxic Action of Organic Compounds Containing Phosphorus and Fluorine, Cambridge, 1957, p. 92; G. Schrader, B. J. O. S. Report, № 714 (1947). ¹⁰ D. Richter, R. P. Hullin, Biochem. J., 48, № 4, 406 (1951). ¹¹ D. Nachmansohn, E. A. Feld, J. Biol. Chem., 171, 715 (1947). ¹² J. B. Wilson, Neurology, 8, № 1, 41 (1958). ¹³ J. B. Wilson, Biochem. and Biophys. Acta, 18, 168 (1955). ¹⁴ B. E. Hackley, G. M. Steinberg, J. C. Lamb, Arch. Biochem. and Biophys., 80, № 1, 211 (1959). ¹⁵ J. Enander, Acta Chem. Scand., 12, № 4, 780 (1958). ¹⁶ L.-E. Tammelin, Acta Chem. Scand., 11, 859 (1957). ¹⁷ R. Ghosh, J. F. Newman, Chem. Ind., № 5, 118 (1955). ¹⁸ G. B. Koelle, E. C. Steiner, J. Pharmacol. Exptl. Therap., 118, 420 (1955). ¹⁹ T. Fredriksson, Arch. int. pharmacodyn., 63, № 1—2, 101 (1957). ²⁰ N. K. Schaffer, J. Biol. Chem., 206, № 1 (1954). ²¹ N. K. Schaffer, J. Biol. Chem., 202, 67 (1953). ²² G. Fölsch, Acta Chem. Scand., 12, № 3, 561 (1958). ²³ G. H. Dixon, D. L. Kauffman, H. Neurath, J. Biol. Chem., 233, № 6, 1373 (1958). ²⁴ P. F. Ashbolt, H. N. Rydon, J. Am. Chem. Soc., 74, № 7, 1865 (1952).

И. Г. СТОЯНОВА, Т. А. НЕКРАСОВА и В. И. БИРЮЗОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ РАДИАЦИИ НА БАКТЕРИАЛЬНЫЕ КЛЕТКИ ВО ВЛАЖНОЙ МИКРОКАМЕРЕ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

(Представлено академиком А. И. Опариным 15 X 1959)

Метод газовой микрокамеры в электронной микроскопии⁽¹⁾, позволивший снять с электронного микроскопа ограничения, связанные с наличием вакуума в приборе и термическим действием электронов, открыл путь к прямому наблюдению в микроскопе не подвергнутых предварительной фиксации биологических объектов во влажном состоянии. В качестве объектов мы использовали клетки *Bacillus mycoides* и *B. mesentericus*, выращенные на мясопептонном бульоне или такой же среде, но с добавлением ггар-агара.

Поскольку в электронном микроскопе объект облучается электронами, в микрокамере можно вести прямое наблюдение над действием на клетку ионизирующего излучения. Наши исследования показали, что по характеру действия ионизирующего излучения на клетку можно дозы облучения (в условиях электронномикроскопического наблюдения) грубо разделить на три группы: дозы меньше 10^6 — $5 \cdot 10^6$ г, при которых не наблюдается заметных морфологических поражений в клетке; дозы 10^7 — 10^8 г, когда сразу возникают заметные нарушения в клетках, и дозы, превышающие 10^9 г, когда клетка полимеризуется, — происходит как бы «фиксирование» ее электронным пучком. В наших опытах время облучения не превышало —10 сек. Для исследования взвесей клеток в физиологическом растворе помещалась в микрокамеру, избыток жидкости удалялся и микрокамера помещалась в микроскоп. После облучения объекта, при котором происходило фотографирование его в исходном состоянии, он продолжал сохранять во влажном состоянии в течение 10—20 мин., после чего он либо высушивался на воздухе и повторно наблюдался в сухом состоянии, либо исследовался в микрокамере невысушенный. Ниже приводятся результаты наших наблюдений.

Дозы облучения от 10^6 до $5 \cdot 10^6$ г. На рис. 1 а видна группа клеток *B. mycoides*, сфотографированная в электронном микроскопе во влажном состоянии. Клетки вместе с оболочкой имеют поперечник $0,4 \mu$, поперечник протопласта составляет $1,25 \mu$. В течение 15 мин. после наблюдения клетки продолжали находиться во влажном состоянии, а затем были высушены. При этом в клетках произошли изменения, часть из которых была вызвана высыханием. Так, в результате высыхания произошло осаждение коллоидных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в жидкости, заполняющей пространство между клеточной оболочкой и протопластом. На высушенных препаратах частицы отчетливо видны в этой области (рис. 1 б). Протопласт при высыхании уменьшился, его поперечник стал равен $1,07 \mu$, а его оболочка и оболочка клетки сохранились. Исследования изменения морфологии клеток при высыхании позволили установить, что другая часть изменений в клетках (рис. 1) не связана с высыханием. Эти изменения произошли в период между облучением и высу-

ханием, когда, по-видимому, еще не прекратились некоторые процессы, которые имели место в клетках перед облучением. Таким образом, при дозах облучения менее $5 \cdot 10^6$ г не происходило заметного морфологического изменения в клетках, что позволяет наблюдать морфологию высыхающей клетки и некоторые элементы процессов в клетке.

Дозы облучения от 10^7 до 10^8 г. На рис. 2 а приведены расположенные в виде цепочки клетки из 15-часовой культуры

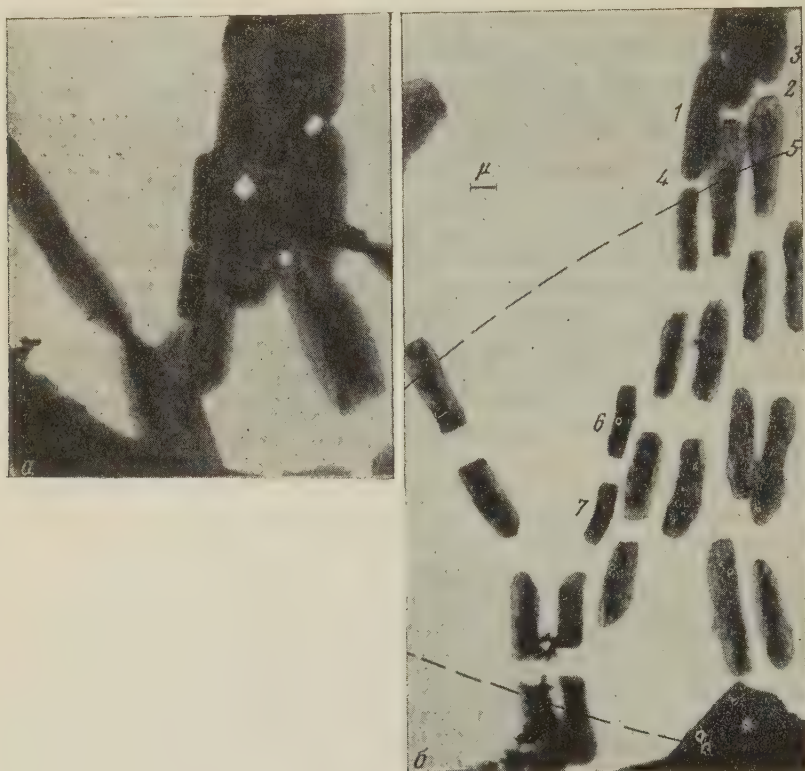


Рис. 3. Клетки *B. mycoides* из 24-часовой культуры в газовой микрокамере ($V = 60$ кв). а — влажные, б — влажный препарат а после облучения дозой 10^8 г за 3 сек. Пунктиром отмечена граница облученного участка

B. mycoides, находящиеся во влажном состоянии. После кратковременного облучения клеток при съемке они сохранялись некоторое время во влажном состоянии, после чего были высушены на воздухе. Оказалось, что после облучения их электронами при дозе облучения 10^7 г в течение 3 сек. клеточная оболочка, ранее удерживающая бактерии в одной цепочке, разрушилась (рис. 2 б); протопласты клеток, теперь ничем не связанные, изменили свое взаимное расположение, а некоторые из них и совсем выпали из общей цепи, причем плазмодесма, связывавшая некоторые бактериальные клетки, кроме оболочки, оказалась разорванной. Изменения плотности протопластов при этом не наблюдалось; произошло уменьшение их в размере на 20%.

Исследование методом дифракции электронов и методом рентгеноструктурного анализа действия ионизирующих излучений на ряд веществ, входящих в состав клеточной оболочки или близких к ним по своему составу, позволило установить, что их структура по мере увеличения дозы облучения изменяется, проходя через ряд промежуточных состояний, вплоть до полного разрушения (2). Это позволяет предположить, что процесс разрушения клеточной оболочки идет аналогичным способом. Однако на

электрономикроскопическом изображении разрушение структуры под влиянием радиации можно наблюдать лишь на влажных препаратах, так как сухих, несмотря на структурные нарушения, которые регистрируются методом дифракции электронов, обычно сохраняется внешний вид.

На автолизированных клетках *B. mesentericus* (рис. 2 в) было обнаружено, что при тех же дозах облучения, при которых разрушается клеточная оболочка у *B. mycoides* и *B. mesentericus*, цитоплазматическая мембрана частично сохраняется (рис. 2 г). Это показывает, что действие ионизирующего излучения на клеточную оболочку и цитоплазматическую мембрану различно.

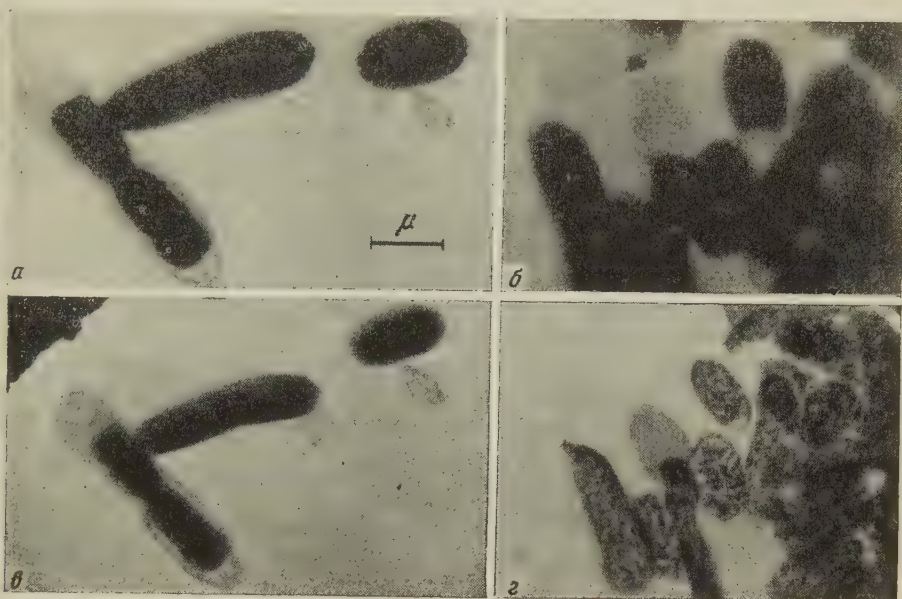


Рис. 4. Влажные клетки *B. coli* в газовой микрокамере ($V = 62$ кв). а, б — исходный препарат (а — получил дозу 10^{10} и б — 10^7 г за 3 сек.); в, г — препарат после пребывания в дистиллированной воде в течение 3 час.

При увеличении дозы облучения на порядок, кроме полного разрушения клеточной оболочки, наблюдалось значительное повреждение микробного протопласта (рис. 3а). Клетки после облучения продолжали находиться во влажном состоянии 2 часа, а затем в микрокамере наблюдались повторно во влажном состоянии. Поскольку в поле зрения на рис. 3 находятся паучки, которые не подвергались облучению при первичном наблюдении, наблюдаются они во влажном состоянии, то действие ионизирующего излучения можно оценить в чистом виде. Хотя все клетки, облученные и необлученные, после пребывания в физиологическом растворе уменьшились в размере, четко видна разница между ними: а) все облученные клетки оказались в виде изолированных протопластов вследствие разрушения оболочки, в то время как рядом лежащие необлученные клетки 1, 2, 3 сохранили свое расположение в общей группе (микробный протопласт, несмотря на сжатие, стал менее плотным); б) у всех облученных клеток, даже у тех, поверхность которых была облучена не полностью, а наполовину или одну треть (4, 5), протопласт, несмотря на сжатие, стал менее плотным, причем хорошо заметна его неоднородность. Этот факт может свидетельствовать о том, что в момент облучения процессы в клетке продолжались, так как лишь в этом случае повреждение клетки на одном участке может вызвать нарушение структуры клетки в целом. Две клетки из этой группы (6 и 7), которые отличались от остальных по своему размеру (по-видимому более

молодые), хотя и потеряли оболочку, но плотности протопласта не изменили. Таким образом, отчетливо обнаруживается, что при этих дозах облучения неустойчивой к воздействию электронов является клеточная оболочка, которая и подвергается разрушению. Однако при больших дозах облучения кроме разрушения оболочки в ряде случаев наблюдается разрушение цитоплазматической мембраны, жгутиков и протопласта.

Дозы облучения свыше 10^9 г. При увеличении дозы облучения до 10^{10} г происходит общая полимеризация, как бы фиксация клетки электронным пучком. На рис. 4 а видны клетки *B. coli*, фиксировавшиеся электронами в течение 10 сек., на рис. 4 б — клетки соседнего участка препарата, подвергавшиеся кратковременному облучению во время съемки (10^7 г за 3 сек.). Если доза облучения составляла 10^{10} г за 5 сек., то при последующем пребывании клеток в дистиллированной воде в течение 3 час. в них не наблюдалось никаких морфологических изменений (рис. 4 в), в то время как клетки кратковременно облученные (т. е. получившие меньшую дозу) (рис. 4 г) и необлученные лизировались. Это свидетельствует о том, что пучок электронов достаточно надежно фиксирует влажную клетку при указанных дозах.

Таким образом, прямое наблюдение в электронном микроскопе действия ионизирующей радиации на отдельные бактериальные клетки (а не на культуру в целом) позволило установить, что при увеличении дозы облучения от 10^6 до 10^{10} г происходят следующие изменения в клетках: сначала не возникает заметных морфологических поражений и продолжают некоторые процессы в клетке, которые имели место к моменту облучения; затем наступают заметные морфологические поражения — разрушаются оболочка и жгутики, заметно изменяется протопласт и, наконец, происходит полимеризация клетки.

В заключение авторы благодарят Ю. М. Кушнера и проф. М. Н. Мейселя за обсуждение результатов.

Поступило
15 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Стоянова, Г. А. Михайловский, Биофизика, 4, 483 (1959).
² K. Little, The Proceedings of the third International Conference on Electron Microscopy, London, 1954, London, 1956, стр. 163. ³ И. Г. Стоянова, А. Л. Зайдес, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 758 (1959).

Академик АН УССР В. А. БЕЛИЦЕР и О. В. ЛОБАЧЕВСКАЯ

ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ ГРУПП БЕЛКА ЙОДОМ

После работ Ансона (¹) считалось установленным, что SH-группы белка, легко окисляясь йодом, образуют S — S-связи. Последние, как известно, крепят полипептидные цепи или их участки и существенно влияют на создание определенной макроструктуры — внутренней организации белковой молекулы. Нас интересовал вопрос о том, как сказывается появление дополнительных S — S-связей, образующихся при окислении SH-групп, на устойчивости макроструктуры белка. Опыты, о которых будет сообщено отдельно, показали, что частичное окисление SH-групп приводит к уменьшению устойчивости макроструктуры, что проявляется в повышенной склонности белка к денатурации при нагревании или действии мочевины. Однако прежде чем сделать вывод о дестабилизирующей роли новообразованных S — S-связей, нам представлялось необходимым подробнее исследовать самый процесс окисления SH-групп белка. О результатах, часть которых оказалась неожиданными, сообщается ниже.

Заключение об окислении SH до —S было сделано Ансоном на основании найденной им эквивалентности между поглощением йода

и исчезновением SH-групп. Однако связывание йода устанавливалось для нативного белка, SH-группы же определялись в белке, предварительно подвергнутом денатурации. Поэтому не исключалось, что нативный белок, S H-группы которого относительно инертны, не восстанавливает, а лишь адсорбирует йод в своей молекуле; окисление происходит только с наступлением денатурации, при повышении реактивности SH. Следовало проверить, реагирует ли йод в качестве окислителя именно с нативным белком.

В нашей работе, так же как и в работах Ансона, объектом исследования служил кристаллический яичный альбумин. Окисление производилось в присутствии 0,17 M фосфатного буфера pH 7,0. В первой серии опытов определялось образование ионов J⁻, которые являются одним из продуктов реакции ($2\text{RSH} + \text{J}_2 = \text{R} - \text{S} - \text{S} - \text{R} + 2\text{J}^- + \text{H}^+$). Раствор белка смешивался с 0,01 N спиртовым раствором йода, который вводился в количестве, соответствующем 3 или 6 эквивалентам йода на моль белка ($M = 45000$). Реакция проводилась при охлаждении льдом. Из прореагировавшей смеси белок осаждался высаливанием при помощи сульфата аммония; в прозрачном безбелковом фильтрате определялось содержание йодида (²). Белок оставался нативным, полностью сохраняя растворимость в изотонической солевой смеси. При окислении белка 3 эквивалентами йода мы получали в пределах ошибки определений количественное превращение молекулярного йода в анион J⁻; с 6 эквивалентами средний выход составил 84 %. Табл. 1 содержит примеры результатов наших определений (подроб-

Таблица 1

Число эквивалентов йода на моль белка	Число μ -эквивалентов йода, внесенных в пробу	Число μ -эквивалентов, образованных J ⁻	Выход J ⁻ в %
3	11,0	10,6	97
3	11,0	11,0	100
6	22,0	18,0	82
6	22,0	19,4	88

ное описание использованных методов и полученных результатов будет дано в Украинском биохимическом журнале).

Эти результаты подтвердили участие нативной формы белка в окислительно-восстановительной реакции. Кроме того, они показали, что первые 3 эквивалента йода количественно восстанавливаются, тогда как из 6 эквивалентов в среднем 16%, т. е. примерно 1 эквивалент, не обнаруживается в виде йодида (ср. ниже).

Второй затронутый нами вопрос заключался в следующем: образуются ли межмолекулярные дисульфидные связи при окислении SH-групп яичного альбумина? Ввиду ограниченной подвижности полипептидных цепей в молекулах нативных белков, макроструктура которых упорядочена, казалось вероятным образование именно межмолекулярных связей. Поскольку такие связи обуславливают полимеризацию, постольку для их обнаружения достаточно сравнения молекулярного веса белка в исходном и окисленном состоянии. Пользуясь осмометрическим методом, мы сравнивали при одних и тех же условиях молекулярный вес обычного и окисленного 6 эквивалентами йода яичного альбумина. Определения, на деталях которых мы здесь не останавливаемся, показали, что в отношении величины частиц окисленный белок не отличается от обычного. Этот результат ⁽³⁾, совпадающий с одновременно и независимо полученным результатом исследования седиментации в ультрацентрифуге ⁽⁴⁾, показывает, что реакция окисления SH-групп нативного яичного альбумина происходит внутримолекулярно без образования межмолекулярных S — S-связей.

Дальнейшие сведения о реакции SH-групп белка с йодом мы получили, пользуясь методом амперометрического титрования ионами серебра ⁽⁵⁾. Определялось общее количество SH-групп в белке, находящемся в состоянии денатурации. Титрование проводилось при температуре 0° сразу же после растворения мочевины (8 M) в исследуемом белковом растворе. Выбранные условия вероятно из-за сильного денатурирующего действия мочевины при низкой температуре, оказались благоприятными для титрования, они позволили получить достаточно точные и воспроизводимые результаты. Согласно нашим определениям, молекула яичного альбумина содержит 5 SH-групп (результаты для различных образцов белка колебались от 4,85 до 5,02). Найденная нами величина согласуется с данными одних ^(6,7), но расходится с данными других авторов, находивших на моль яичного альбумина всего 4 SH-группы ^(5, 8, 9). Возможная причина расхождения состоит в слабой реактивности одной из SH-групп данного белка, что создает опасность занижения результатов титрования.

При окислении яичного альбумина йодом содержание SH-групп уменьшается. Ход исчезновения SH-групп под действием возрастающих количеств йода представлен ниже; здесь сведены средние величины, найденные в наших опытах (цифры относятся к молю белка):

Количество эквивалентов йода		0	2	3	4	5	6	7
Содержание SH-групп после окисления йодом		4,95	3,06	2,03	1,58	1,25	1,02	0,0

Приведенные данные показывают, что каждый из первых 3 эквивалентов йода реагирует с 1 SH-группой, 4-й эквивалент — с 0,5; 5-й — с 0,3; 6-й — с 0,2; 7-й — снова с целой (1) SH-группой. 3 эквивалента — с 4-го по 6-й включительно — вместе вызывают исчезновение 1 (по счету 4-й) SH-группы яичного альбумина. Как оказалось, это объясняется не более глубоким окислением атома серы, а наличием иной, параллельно текущей, реакции. Определяя по методу Хериотта ⁽¹⁰⁾ содержание в белке органически связанного йода, мы установили, что при действии первых 3 эквивалентов белок остается свободным от йода, при действии же 6 или 7 эквивалентов 1 атом йода связывается (средняя величина из 8 определений 1,04). Йодирование определенных аминокислот в белке идет по схеме: $RH +$

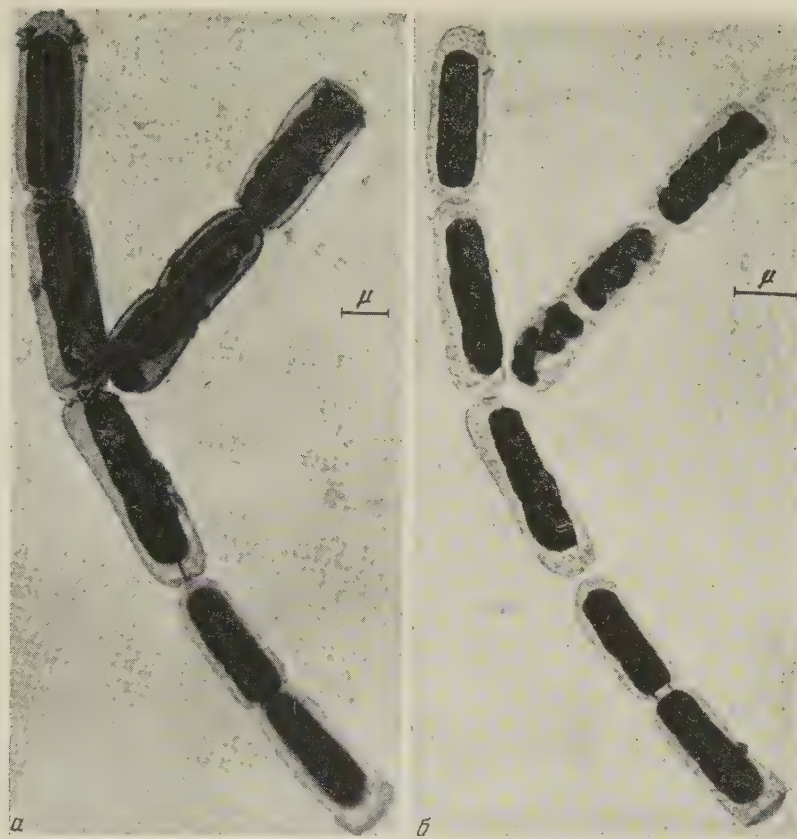


Рис. 1. Клетки *B. mycoides* в газовой микрокамере ($V = 65$ кв). *a* — влажные, *б* — высушенные через 15 мин. после облучения

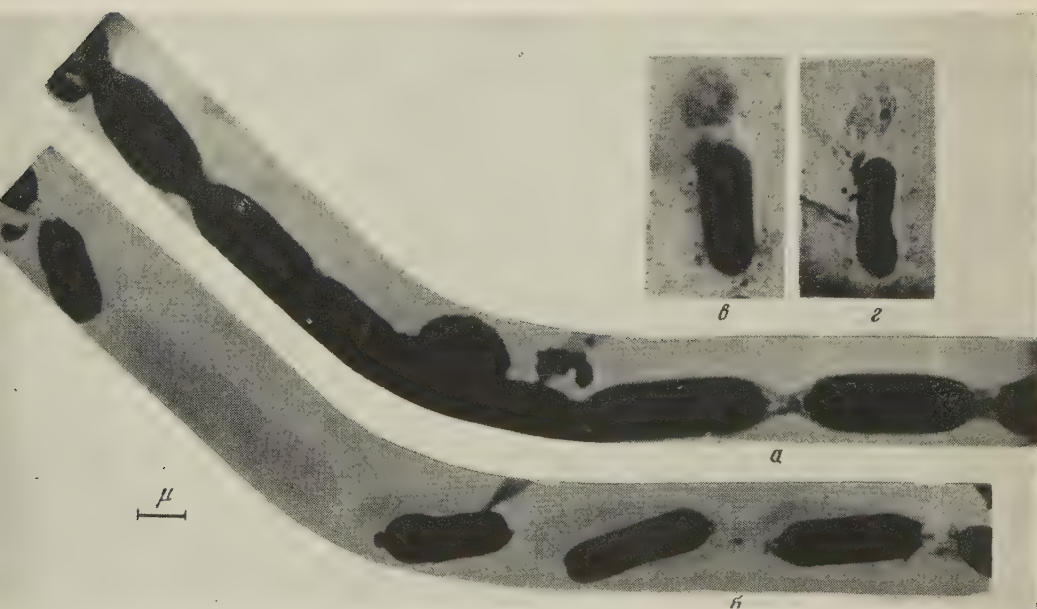


Рис. 2. Клетки *B. mycoides* и *B. mesentericus* в газовой микрокамере. *a* — влажные клетки *B. mycoides* из 15-часовой культуры ($V = 67$ кв); *б* — те же клетки после облучения электронами дозой 10^7 г за 3 сек.; *в* — влажные автолизующиеся клетки *B. mesentericus* ($V = 60$ кв); *г* — препарат *в* после облучения дозой 10^7 г за 3 сек.

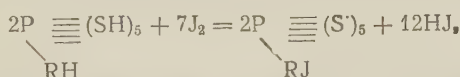
$+ J_2 = RJ + HJ$. На введение в молекулу 1 атома йода должно быть израсходовано 2 эквивалента йода. Очевидно, из 3 эквивалентов йода, о которых шла речь, 2 участвуют в реакции йодирования, 1 окисляет SH-группу. Выше указывалось, что при титровании J^- отмечается дефицит в 1 эквивалент йода; это вполне согласуется с только что приведенными данными о химическом связывании 1 атома йода белком.

В ходе работы было отмечено, что первые 3 эквивалента йода, стехиометрически окисляющие 3 SH-группы, реагируют чрезвычайно быстро. Йод исчезает тотчас же при смешивании с белковым раствором. Это свидетельствует о высокой реактивности 3 из 5 SH-групп яичного альбумина. Следующие эквиваленты йода, осуществляющие окисление 4-й SH-группы и реакцию йодирования, исчезают из реакционной смеси медленнее — за несколько десятков минут при 0° . Участвующие при этом группы белковой молекулы несколько инертнее. Надо, однако, отметить, что 1 группа, присоединяющаяся при этих условиях полный эквивалент йода, выделяется высокой реактивностью среди многочисленных способных к йодированию групп в белковой молекуле. Остальные группы не реагируют ни параллельно с данной группой, ни позже — при окислении последней SH-группы. Реакция окисления последней (5-й) SH-группы протекает наиболее медленно. Как видно, эта группа отличается особой инертностью.

Представлялось желательным проверить, является ли 5-я, восстанавливающая йод, группа действительно сульфгидрильной. Мы воспользовались нитропруссидным тестом, чувствительность которого была повышена охлаждением до 0° и внесением KCNS в количестве 600 мг/мл. Слабая, но явно положительная реакция была получена с белком, прореагировавшим с 6 эквивалентами йода. Только после действия 7 эквивалентов реакция становилась отрицательной. Это, так же как и специфичность амперометрического титрования серебром, показывает, что инертной восстанавливающей группой белка является одна из SH-групп. Представляет большой интерес выяснение тех внутримолекулярных взаимодействий и структурных факторов, которые обуславливают различную реактивность отдельных SH-групп, а также повышенную способность связывать йод одного аминокислотного остатка (по-видимому, одного из остатков тирозина или гистидина).

Изложенные данные не оставляют места для ранее выдвигавшегося (^{3, 4}) предположения об образовании стабильных сульфенилйодидных групп при реакции яичного альбумина с йодом.

Йод, примененный в количестве 7 эквивалентов, осуществляет одну ступень окисления атомов серы во всех 5 SH-группах белка; одновременно йодируется 1 аминокислотный остаток:



где P — белок, RH — йодируемая группа, S^* — первично возникающий при окислении атом серы с неспаренным электроном.

Окончательное состояние атомов серы неясно. Можно принять, что S^* попарно образуют $S-S$, однако число SH является нечетным, следовательно, 1 S^* лишен возможности такой стабилизации. Предположительно этот S^* отдает электрон компонентам среды или самого белка, присоединяет ион OH^- и превращается в группу SOH. Стабильный продукт окисления мог бы иметь, например, такую структуру: $\begin{matrix} P \equiv (S-S)_2 \\ \diagdown \\ RJ SOH \end{matrix}$. Впрочем, не исключено, что образование $S-S$ осуществляется только 2 S^* или вовсе не происходит в окисляемом нативном белке. Вопрос требует дальнейшего исследования.

Итак, нативный яичный альбумин окисляется йодом без образования межмолекулярных дисульфидных связей; из 5 имеющихся в молекуле SH-групп 3 реагируют очень быстро, 1 — очень медленно; 7 эквивалентов

йода осуществляют лишь первый этап окисления атомов серы SH-групп белка и йодируют один, особо реактивный аминокислотный остаток; форма, в которой находится сера после окисления SH, еще не выяснена.

Институт биохимии
Академии наук УССР

Поступило
15 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. L. Anson, J. Gen. Physiol., 23, 321 (1939); 24, 399 (1941). ² И. М. Кольто-гоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, М., 1948, стр. 650. ³ В. А. Белицер, О. В. Лобачевская, Тез. докл. 9 съезда Всесоюзн. общества физиологов-биохимиков и фармакологов, М.—Минск, 2, 1959, 42. ⁴ L. W. Cunningham, B. J. Nuenke, J. Biol. Chem., 234, 1447 (1959). ⁵ I. M. Kolthoff, W. E. Harris, Industr. and Eng. Chem. 18, 161 (1946). ⁶ R. Benesch, R. E. Benesch, Arch. Biochem., 19, 35 (1948). ⁷ R. E. Benesch, A. Lardy, R. Benesch, J. Biol. Chem., 216, 663 (1955). ⁸ L. W. Cunningham, B. J. Nuenke, W. D. Strayhorn, J. Biol. Chem., 288, 835 (1957). ⁹ L. R. MacDonnel, R. B. Silva, R. S. Feeney, Arch. Biochem. and Biophys., 32, 288 (1951). ¹⁰ R. M. Herriott, J. Gen. Physiol., 20, 335 (1937).

К. М. ДЖЕМУХАДЗЕ и М. Н. НЕСТЮК
ФЛАВОНОИДЫ ЧАЙНОГО ЛИСТА

(Представлено академиком А. И. Опариным 12 XI 1959)

В литературе нет данных о флавоновых веществах чая отечественного происхождения, а также данных о количественных изменениях этих соединений в процессе развития чайного растения и при переработке сырья.

Вместе с тем, данные последних лет со все большей определенностью указывают на почти повсеместное присутствие флавоноидов в различных органах и тканях растений. В сложной смеси полифенольных соединений растений значительное место занимают флавоноиды. Поэтому изучение этих веществ представляет большой научный и практический интерес.

Мы занимались исследованием количественных и качественных изменений флавоновых веществ в онтогенезе чайных растений из ГрузССР, АзербССР и Краснодарского края — в зависимости от условий развития, а также при производстве разных видов чая.

В настоящей статье излагаются данные, полученные нами при изучении флавоноидов в отдельных частях молодого быстрорастущего побега.

На полносорбных хозяйственных плантациях Чаквинского филиала Всесоюзного научно-исследовательского института чая и субтропических культур собирались нормальные трехлистные флешки (двух- и трехлистные флешки являются сырьем для производства байховых чаев). Собранные флешки быстро разделялись на составные части, т. е. на растущую почку, первый лист, второй и третий листья и стебель. Отдельные части флеша быстро (в течение 3 мин.) обрабатывались паром в аппарате Коха, а затем сушились в термостате при 65—70°. Во время сбора трехлистных нормальных флешек собирали также закончившие рост взрослые листья чая, которые фиксировались вышеописанным способом.

В приготовленных таким способом образцах изучались дубильные вещества и входящие в их состав катехины (¹, ²).

В этих же образцах определяли флавоноиды по известной реакции их с борной кислотой в присутствии лимонной кислоты в смешанном растворителе (³, ⁴). Калибровочная кривая была построена по кристаллическому изокверцитрину с температурой плавления 221°. Количество флавонол-гликозидов выражено в изокверцитрине в процентах к сухому весу материала.

Зная вес всей пробы флеша и вес каждой из частей флеша, можно рассчитать количество флавонов (в мг), приходящееся на долю каждой части флеша, и во всем флеше, а также процент флавонов во всем флеше.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что почка чайного флеша и стебель бедны флавоноидами. По мере развития листьев — от очень нежного, едва развернувшегося 1-го листочка до хорошо сформированного, но еще достаточно нежного 3-го листа — содержание флавонов заметно нарастает, доходя почти до 2%. Основную массу флеша составляют как раз 2-й и 3-й листья, наиболее богатые флавонами. В целом флеш содержит довольно много флавоноидов — около 1,6%.

Интересно отметить, что взрослые листья чая почти вдвое беднее флавоновыми веществами, чем молодой, хорошо сформированный 3-й лист. Весьма сходные результаты наблюдались одним из нас при работе с эвкомией (⁵).

Таким образом, содержание флавоноидов во флеше, а следовательно, и в сырье определяется главным образом 2-м и 3-м листьями. То же относится и к составу флавоновых соединений во флеше.

Изучение набора флавоноидов в каждом образце производили с помощью двумерной хроматографии на бумаге Ленинградская быстрая (37×37 см); первый растворитель — однофазная смесь бутанол : уксусная кислота : вода (40 : 12 : 29), второй — 2% уксусная кислота. Хроматограммы высушивали

Таблица 1

Содержание флавоновых веществ в частях трех-листного флеша и во взрослых листьях чайного растения

Орган	Флавоноиды, % на сух. вец.	Данная часть флеша, вес. %	Флавоноиды, мг на 1 г флеша
Почка флеша	0,491	4,1	0,21
1-й лист флеша	1,235	14,1	1,74
2-й лист флеша	1,747	32,8	5,73
3-й лист флеша	1,825	43,9	8,01
Стебель флеша	0,464	5,1	0,24
Взрослые листья	1,011		

на воздухе и просматривали в у.-ф. свете до и после обработки парами аммиака; затем хроматограммы (после удаления следов аммиака) опрыскивали 1% спиртовым раствором хлористого алюминия, высушивали и вновь просматривали в у.-ф. свете до и после обработки (повторной) парами аммиака. В указанных условиях флавонол-3-гликозиды выявляются сперва в виде темных пятен, желтеющих с аммиаком, затем в виде желтых пятен, приобретающих

различные оттенки при обработке аммиаком. Свободные агликоны в у.-ф. свете без проявления имеют вид желтовато-зеленоватых пятен; проявление аммиаком, хлористым алюминием или хлористым алюминием с аммиаком вызывает зеленоватую флуоресценцию агликонов.

Для нанесения на хроматограмму использовали те же экстракты (в смеси из 4 частей сухого метанола и 96 частей сухого ацетона), что и для количественного определения; иногда экстракты сгущали (растворитель удаляли отсасыванием с помощью водоструйного насоса). Для получения на хроматограмме четких пятен достаточно нанести в исходное пятно 50—60 γ флавоноидов.

Результаты хроматографического изучения частей флеша показывают, что в них присутствует богатый набор флавоноидов в виде гликозидов (от 5 до 9 компонентов); агликоны обнаружены не были. При этом отмечено значительное различие в составе флавоновых компонентов в отдельных частях флеша; сравнение с наиболее типичным ассортиментом флавоноидов у ряда исследованных нами флешей различного происхождения и разных сроков сбора обнаружило также существенные различия.

Так как флавоновые компоненты чайного флеша мы еще не идентифицировали, отдельные пятна обнаруженных флавоноидов условно обозначены цифрами. Следует, однако, указать, что сравнение наших хроматограмм с хроматограммами индийского чая, приведенными Робертсом (6-8) с учетом расположения пятен флавоноидов и соседних пятен катехинов (которые ранее идентифицировали для этих же образцов Джемухадзе и Шальнева (1, 2)), дает право с достаточной вероятностью охарактеризовать некоторые из обнаруженных пятен флавонов. Как и в листьях индийского чая (6-8), пятно 1 соответствует мирицетин-3-глюкозиду, пятно 2 изокверцитрин, пятно 3 астрагалин (кемпферол-3-глюкозид), пятно 5 рутин, пятно 6 кемферол-3-рамноглюкозид, пятно 8 кверцетин-3-рамнодиглюкозид, пятно 9 кемпферол-3-рамнодиглюкозид.

При рассмотрении табл. 2 следует отметить, прежде всего, чрезвычайно своеобразный набор флавоноидов в почке и в 1-м листе флеша: здесь отсутствуют пятна 5 и 6 (рамноглюкозиды кверцетина и кемпферола), а также пятна 8 и 9 (рамнодиглюкозиды кверцетина и кемпферола), на месте которых расположилось новое тройное пятно (отличающееся по оттенку окраски с $AlCl_3$ + аммиак от пятен 8 и 9), появилось новое пятно 12 и пятно, по-видимому, сходное с пятном 7; кроме того, в почке не обнаружен компонент 2, а компонент 3 присутствует в ничтожном количестве.

Как видно из дальнейшего рассмотрения табл. 2, наиболее близки между собой и по сравнению с «типичным» набором флавоновые компоненты 2-го и 3-го и взрослых листьев, причем у 3-го листа, как и у взрослых листьев, обнаружен новый компонент 10. Интересно, что во взрослых листьях не найден компонент 3, который весьма обычен для многочисленных исследованных нами образцов.

Таблица 2

Флавоновые компоненты, обнаруженные во взрослых листьях, из различных частей трехлистного флеша (Грузия) и двухлистного флеша (Москва, ВДНХ) чайного растения

Орган	Пятна флавоноидов												
	1	2	3	4	4a	5	6	7	8	9	10	тройное пятно	12
Почка флеша	+		сл.	+	+			+				+	+
1-й лист флеша	+	+	+	+	+			+				+	+
2-й лист флеша	+	+	+	+	+	+	+		+	+			
3-й лист флеша	+	+	+	+		+	+		+	+	+		
Стебель флеша	+	+		+		+			+				
Взрослые листья	+	+		+		+	+		+	+	+		
Двухлистный флеш	+	+	+	+		+	+		+	+			

Примечание. Знак + присутствует; сл.— следы.

Весьма необычным оказался набор флавоноидов в стебле флеша: число флавоновых компонентов здесь не столь велико, как в прочих частях флеша, причем совсем отсутствуют производные кемпферола (компоненты 3, 6, 9). Интересно, что на хроматограммах стебля в у.-ф. свете обнаруживается голубое пятно, близкое по расположению к хлорогеновым кислотам на хроматограмме Робертса. Как правило, такое пятно не встречается на хроматограммах экстрактов листьев (или флешей) китайской разновидности чайного растения, куда относятся и чайные кусты Грузии, но зато весьма характерно для ассамской разновидности чая (Индия) ⁽⁸⁾.

Таким образом, установлено, что различные части флеша чайного растения в значительной степени отличаются как друг от друга, так и от взрослых листьев по содержанию флавонол-гликозидов и по их ассортименту. При этом хроматографическая картина флеша определяется, по-видимому, главным образом 2-м и 3-м листьями, составляющими основную массу флеша и наиболее богатыми флавоноидами. Наибольшие отличия флавоновых компонентов наблюдаются в почке и в 1-м листе, но при хроматографировании целых флешей эти компоненты могут и не быть выявлены, так как содержание флавонов здесь очень невелико, а сами почка и 1-й лист составляют лишь незначительную часть флеша.

Отмеченные различия в наборе флавоновых компонентов и в содержании их во взрослых листьях и в тех или иных частях флеша, а значит и в чайном сырье различного механического состава, могут заметно влиять на количество и состав флавоноидов в готовом продукте — в чае, а тем самым и на его диетические свойства.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
9 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. М. Джемухадзе, Г. А. Шальнева, ДАН, 99, 1069 (1954). ² К. М. Джемухадзе, Г. А. Шальнева, Биохимия, 20, 236 (1955). ³ А. Р. Гусева, М. Н. Нестюк, Биохимия, 18, в. 4, 480 (1953). ⁴ М. Н. Нестюк, Вестн. Московск. унив., биол. сер., 3, 53 (1958). ⁵ М. Н. Нестюк, Канд. диссертация, М., 1958. ⁶ Е. А. Н. Roberts, R. A. Cartwright, D. J. Wood, J. Sci. Food and Agric., 7, № 10, 637 (1956). ⁷ Е. А. Н. Roberts, R. A. Cartwright, M. Oldschool, J. Sci. Food and Agric., 8, 72 (1957). ⁸ Е. А. Н. Roberts, J. Sci. Food and Agric., 9 № 7, 381 (1958).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Г. Д. ТУМАНИШВИЛИ

**О ЗНАЧЕНИИ КОЛИЧЕСТВА ТКАНЕВОГО ЭКСТРАКТА ДЛЯ
СТИМУЛЯЦИИ РОСТА ГОМОЛОГИЧНОГО ОРГАНА КУРИНОГО
ЗАРОДЫША**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 14 XI 1959)

В настоящее время можно считать доказанным влияние внутриклеточных веществ как на рост и дифференциацию зародышевых органов, так и на регенерацию тканей взрослых животных. Однако данные о тканеспецифичности действия этих веществ весьма противоречивы. Часть фактов говорит о стимулирующем действии внутриклеточных веществ на гомологичные регенерирующие ткани и органы зародышей (¹⁻⁹, ¹¹, ¹⁶⁻¹⁹); большое же число данных, напротив, свидетельствует о том, что выделенные из тканей вещества угнетают рост и дифференцировку в гомологичной ткани (органе) (¹⁰, ¹²⁻¹⁵⁻²⁰). Ряд авторов наблюдали оба эти явления (³, ⁹, ¹⁹, ²¹). Имеются попытки выявить условия, определяющие направление действия внутриклеточных веществ на гомологичные структуры (³, ⁹, ¹⁹). Одним из таких условий, возможно, является количество воздействующего вещества. Действительно, Сетрен наблюдал превращение ингибирующего митозы влияния тканевых мацератов (почки, печень) в стимулирующее действие при применении малых количеств препарата (¹⁵). Подобным же образом можно истолковать факты, описанные Ибертом: длительное пребывание трансплантата селезенки на хорио-аллантоисе куриного зародыша ведет к дегенеративным изменениям в зародышевой селезенке, вместо обычно наблюдающегося, стимулирующего рост эффекта (⁹). Сам автор, однако, интерпретирует эти результаты иным образом.

В настоящем сообщении излагается попытка исследования зависимости между количеством вводимого вещества и стимуляционным эффектом, регистрируемым на гомологичном органе куриного зародыша. В излагаемых опытах на куриный зародыш воздействовали экстрактом печени взрослой курицы, как это уже описывалось ранее (⁴, ⁵). Исследовалось отношение веса печени зародыша к весу всего тела зародыша (без желточного мешка)*. Инъецированные зародыши сравнивались с контрольными.

Приготовление и способ введения экстракта. Печень взрослой умерщвленной обескровливанием курицы растиралась в ступке. К полученной кашеце приливался 0,9% раствор поваренной соли. Отношение объема раствора к весу ткани было равно 1 : 1. Смесь выдерживалась в течение 1 часа при температуре 1—2°, после чего грубо фильтровалась через полотно, а затем либо фильтровалась через мембранный фильтр № 1, либо центрифугировалась в течение 15 мин. (5000 об/мин). Для обоих случаев получены сходные результаты**.

В 5 опытах определяли в экстракте количество белка посредством микроопределения азота; в 6 опытах было определено количество сухого вещества; в 2 опытах определялось количество фосфора РНК и ДНК. Фракционирование производилось по методу Шмидта — Таннгаузера. Мы остановились

* В табл. 2 и на рис. 1 это соотношение обозначено через D .

** Все операции проводились при температуре не выше 4°.

на определении именно этих веществ, так как их участие в явлении специфической стимуляции роста и дифференциации гомологичных тканей наиболее вероятно.

Как видно из табл. 1, содержание в экстракте определяемых веществ в достаточной степени постоянно.

Опыты проводились на 12-дневных куриных зародышах. Экстракт вводился через отверстие, проделывавшееся иглой в скорлупе и кожистой оболочке, с помощью микропипетки с заостренным концом. При таком введении экстракт легко засасывается в яйцо. Вскрытие зародышей производили спустя 48 час.

Было исследовано действие следующих количеств сухого вещества: 0,3; 0,6; 1,2; 1,5; 1,8; 2,4; 3,6; 4,8 и 6,0 мг, — что соответствовало следующим количествам белка: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,6; 2,4; 3,2 и 4,0 мг (см. табл. 2 и рис. 1).

Результаты опытов сведены в табл. 2, а полученная зависимость стимулирующего действия экстракта от примененной дозы показана на рис. 1

Первоначально данные были рассмотрены нами непосредственно в том виде, в каком они были получены в опытах (графа «без пересчета» и кривая б). Однако мы нашли необходимым учесть приrost веса печени, происходящий вследствие механического перехода белка в гомологичный орган, — факт, убедительно показанный экспериментально (7, 8, 17). Был произведен соответствующий пересчет числовых данных. При этом считали, что приблизительно 50 % введенного белка скапливается (в нашем случае) в печени, а остальные 50 % распределяются по всем другим тканям эмбриона. Введение поправки не отражается на результатах, полученных при применении малых количеств экстракта, но дает некоторую разницу

для области высоких доз (см. графу «при пересчете» и кривую а).

Рис. 1 показывает, что стимуляция роста зародышевых органов имеет место лишь в некоторой оптимальной области доз, при дальнейшем же по-

Таблица 1

№№ п. п.	Сухое вещ.	Белок	РРНК	РДНК
	в мг на 1 см ³ экстракта	в мг на 1 см ³ экстракта	в мг на 1 см ³ экстракта	в мг на 1 см ³ экстракта
1	65,4	45,4	—	—
2	64,2	44,8	—	—
3	63,2	43,7	—	—
4	62,8	42,0	—	—
5	59,9	40,4	450	100
6	63,1	—	480	130

Среднее $63,1 \pm 1,2$ $43,3 \pm 1,6$ 465 ± 15 115 ± 15

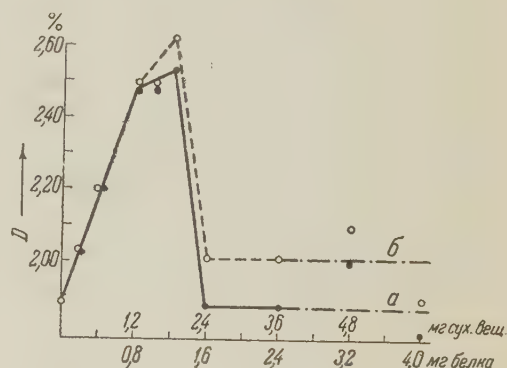


Рис. 1. Зависимость стимулирующего действия экстракта печени взрослой курицы на печень куриного зародыша от количества введенного в зародыш сухого вещества и белка. а — точки нанесены с учетом поправки на накопление введенных белков в печени зародыша; б — точки нанесены без учета поправки. Объяснение в тексте

Таблица 2

Доза		Д, %		Число исследованных зародышей
в мг сух. вещ.	в мг белка	без пересчета	при пересчете	
0,0	0,0	$1,89 \pm 0,06$	$1,89 \pm 0,06$	66
0,3	0,2	$2,03 \pm 0,06$	$2,03 \pm 0,06$	15
0,6	0,4	$2,20 \pm 0,09$	$2,20 \pm 0,09$	28
1,2	0,8	$2,49 \pm 0,09$	$2,48 \pm 0,08$	20
1,5	1,0	$2,49 \pm 0,08$	$2,48 \pm 0,07$	10
1,8	1,2	$2,62 \pm 0,10$	$2,54 \pm 0,08$	16
2,4	1,6	$2,01 \pm 0,05$	$1,88 \pm 0,04$	18
3,6	2,4	$2,01 \pm 0,10$	$1,88 \pm 0,08$	6
4,8	3,2	$2,07 \pm 0,12$	$2,00 \pm 0,10$	10
6,0	4,0	$1,90 \pm 0,05$	$1,81 \pm 0,04$	5

вышении количества введенного экстракта стимулирующее действие полностью исчезает. Однако даже при применении наиболее высоких доз экстракта его действие не переходит в подавляющее и не ведет к угнетению роста печени зародыша. Обнаруженная зависимость действия экстрагируемых веществ от их количества не дает, вместе с тем, основания считать количество действующего вещества единственным условием, определяющим направление действия внутриклеточных веществ на рост и дифференцировку гомологичной ткани (органа). Возможно, тормозящий эффект, получаемый другими авторами, обусловлен особым веществом — ингибитором, плохо извлекаемым из ткани при применяемом нами способе экстракции и действующим при более высокой концентрации, чем полученная нами в экстракте.

Институт физики
Академии наук ГрузССР

Поступило
28 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Р. Коркия, ДАН, 111, 496 (1956). ² Л. В. Полежаев, Л. В. Ахабадзе и др., Изв. АН СССР, сер. биол., №1, 16 (1959). ³ Л. К. Романова, Бюл. эксп. биол. и мед., 43, 9 (1957). ⁴ Г. Д. Туманишвили, Журн. общ. биол., 19, 368 (1958). ⁵ Г. Д. Туманишвили, К. М. Джандиери, И. К. Сванидзе, ДАН, 106, 1107 (1956). ⁶ Г. Д. Туманишвили, К. М. Джандиери, И. К. Сванидзе, ДАН, 107, 182 (1956). ⁷ J. Ebert, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 40, 337 (1954). ⁸ J. Ebert, Aspect of Synthesis and Order in Growth., New Jersey, 1955, p. 69. ⁹ J. Ebert, The Chemical Basis of Development, Maryland, 1958, p. 526. ¹⁰ J. Ebert, Carnegie Inst. Wash. Year Book, 57, 309 (1958). ¹¹ Th. Lender, Rev. Suisse Zool., 62, 268 (1955). ¹² G. Marsilii, A. Ciuti, Sperimentale, 103, 111 (1953). ¹³ M. Rose, Ann. New York Acad. Sci., 60, 1136 (1955). ¹⁴ M. Rose, Biol. Rev., 32, 351 (1958). ¹⁵ H. Saetren, Exptl. Cell. Res., 11, 229 (1956). ¹⁶ H. Teir, Nord. Med., 50, 982 (1953). ¹⁷ H. Walter, D. W. Allman, H. R. Mahler, Science, 124, 1251 (1956). ¹⁸ P. Weiss, J. Yale, Biol. and. Med., 19, 235 (1947). ¹⁹ P. Weiss, Quart. Rev. Biol., 25, 177 (1950). ²⁰ P. Weiss, Science, 115, 487 (1952).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. В. ПОЛЕЖАЕВ и Н. И. ЕРМАКОВА

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ РЕГЕНЕРАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
КОНЕЧНОСТЕЙ У АКСОЛОТЛЕЙ, ПОДАВЛЕННОЙ
РЕНТГЕНОВСКИМ ОБЛУЧЕНИЕМ***(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 18 XI 1959)*

В нашей предыдущей работе (¹) мы высказали гипотезу, что лучевое поражение и лучевая болезнь обусловлены подавлением регенерационной способности организма, и показали возможность полного восстановления конечностей, подавленной действием высоких доз (7000 г) х-лучей, при обработке облученных конечностей у аксолотлей свежими гомогенатами, приготовленными из скелетных мышц крысы и аксолотля. В настоящей работе мы выясняли следующее: 1) гомогенаты каких тканей, каких органов и при каком состоянии (кипячение, замораживание) могут восстановить подавленную рентгеновскими лучами регенерационную способность конечностей у аксолотлей; 2) изменяется ли регенерационная способность облученных конечностей через длительное время после облучения, а также после облучения и обработки животных гомогенатами скелетных мышц.

Под опыт был взят 141 аксолотль (116 годовалых черных и 25 белых 7—8 мес.), к концу опыта осталось 127, из них облученных 103 и 24 необлученных, контрольных. Облучали обе задние конечности до основания, а остальное тело защищали свинцовой пластинкой толщиной 4 мм. Облучение производили, как и раньше (¹), на рентгеновском аппарате РУП-1М, на расстоянии 25 см, без фильтра, с напряжением по прибору 210 в и силой тока 15 ма. Применяли дозу облучения 7000 г, которая подавляет регенерационную способность конечностей у аксолотлей (¹, ²). Через 10 дней после облучения ампутировали обе задние конечности в дистальной части голени. Опыт длился 200 дней. Облученным аксолотлям перед ампутацией и затем после ампутации еще 6 раз ежедневно в правые задние конечности, в направлении от основания к ступне, инъецировали по 1,0 мл гомогената тканей серой крысы. Гомогенаты готовили из мышц бедра — свежих, вскипяченных в течение 3 мин. и замороженных при -18° , — кожи конечности, печени и семенников. Гомогенаты мышц, печени и семенников готовили так: ткань измельчали ножницами, растирали в фарфоровой ступке, добавляли физиологический раствор для холоднокровных в отношении 1 г сырого вещества на 3 мл раствора для мышц и семенников и 1 : 2 для печени, фильтровали через двойную марлю. Гомогенаты плотной кожи готовили так: выщипывали шерсть, кожу измельчали, растирали в ступке с песком, разводили в физиологическом растворе 1 : 4, 10 мин. центрифугировали со скоростью 2000 об/мин. и использовали надосадочную жидкость.

Из гомогенатов готовили мази, которые изучали в свежем состоянии и после фиксации метиловым спиртом и окраски толуидиновым синим. Микроскопическое исследование показало, что все гомогенаты, кроме гомогенатов кожи, содержат диссоциированные клетки, разрушенные клетки и ядра, множество клеточных отломков в виде зерен, а гомогенаты кожи содержат только клеточные отломки. Клетки и ядра лучше всего сохраняют-

ся в гомогенатах печени (рис. 1 а); они также имеются в гомогенатах свежих мышц (рис. 1 б) и сильно изменены в гомогенатах замороженных (рис. 1 в) и вареных (рис. 1 г) мышц; гомогенаты семенников содержат поврежденные клетки и спермии (рис. 1 д); в гомогенатах кожи имеются только частицы разрушенных клеток (рис. 1 а—е, см. вклейку стр. 161).

Когда конечности не регенерировали, раневые поверхности гладко заживали, а в центре их часто возникали эпителиальные выросты. В других случаях образовывались небольшие выросты в виде конусов или выросты большего размера. Когда регенерировали конечности, они были типичными по форме и числу пальцев или атипичными: неправильной формы или ориентации и с уменьшенным числом пальцев. Иногда пальцы были удвоены или срастались, что часто наблюдается при регенерации у аксолотлей. Описание регенерирующих и нерегенерирующих конечностей было дано нами в предыдущей работе ⁽¹⁾. Регенераты имели нормальное строение конечностей, и в них входили скелет, мышцы, нервы, кожа, соединительная ткань и пр. Данные по гистогенезу и гистохимии процессов, наступающих после ампутации необлученных и облученных конечностей, а также облученных и обработанных гомогенатами будут представлены нами в особом сообщении.

В I серии опыта конечности облучали, через 10 дней ампутировали и затем вели наблюдение в следующих вариантах в течение 87 дней.

В а р и а н т 1: контроль I — ампутация необлученных конечностей. У 24 черных аксолотлей через 45 дней после операции регенерировало 48 типичных конечностей.

В а р и а н т 2: контроль II — облучение и ампутация конечностей. В начале опыта было 25, а к концу опыта осталось 22 аксолотля с 44 ампутированными конечностями. Гладкое заживление ран наблюдалось в 40 случаях: у 18 аксолотлей на обеих конечностях, у 4 на одной (правой или левой) конечности. В 3 случаях образовались выросты (2 на левой и 1 на правой конечностях). В 1 случае на левой конечности регенерировала очень маленькая 3-палая лапка.

В а р и а н т 3: исследование гистогенеза регенерации. Наблюдение было проведено на 48 конечностях у 24 черных аксолотлей. У 12 аксолотлей конечности были облучены и ампутированы, у 12 других — облучены, ампутированы и обработаны свежими гомогенатами мышц крысы. Для фиксации выбирали такие конечности, где был выражен процесс регенерации. В обеих сериях эксперимента конечности фиксировали через 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 45, 60 дней после ампутации.

В а р и а н т 4: облучение, ампутация и обработка гомогенатом свежих мышц. Всего было 18 аксолотлей, 1 погиб, для учета осталось 17 (13 черных и 4 белых); у них было ампутировано 34 конечности. Гладкое заживление ран было в 24 случаях, образование выростов в 5. У 5 аксолотлей из 17 регенерировали конечности: типичные — 4 (2 правые и 2 левые) и двухпалая (правая) 1. Гладкое заживление ран на обеих конечностях было у 7 аксолотлей.

В а р и а н т 5: облучение, ампутация и обработка гомогенатом вареных мышц. Всего было прооперировано 10 черных аксолотлей, 4 погибло от сапролегнии. У 6 оставшихся с 12 ампутированными конечностями гладкое заживление было в 10 случаях, регенерация типичной (правой) конечности была в 1 и двухпалой (правой) конечности в 1 случае.

В а р и а н т 6: облучение, ампутация и обработка гомогенатом замороженных мышц. К концу опыта было 10 черных аксолотлей с 20 ампутированными конечностями. В 15 случаях имело место гладкое заживление раны. В 4 случаях образовались небольшие конические выросты. В 1 случае регенерировала 3-палая правая конечность.

В а р и а н т 7: облучение, ампутация и обработка гомогенатом кожи. Под опытом было 10 белых аксолотлей с 20 ампутированными конечностями. Гладкое заживление ран было в 19 случаях, регенерация конечностей (правой) — в 1 случае.

В а р и а н т 8: облучение, ампутация и обработка гомогенатом печени. Из 10 белых аксолотлей к концу опыта осталось 8 с 16 ампутированными конечностями. Гладкое заживление ран было в 11 случаях. Конечности регенерировали у 5 аксолотлей: типичные 4 (2 правые, 2 левые), двухпалая 1.

В а р и а н т 9: облучение, ампутация и обработка гомогенатом семенников. Из 10 черных аксолотлей погибло от сапролегнии 4, к концу опыта осталось 6 с 12 ампутированными конечностями. Гладкое заживление ран было в 8 случаях, образование конусов в 2 и регенерация конечностей (правых) в 2 случаях.

Таким образом, через 3 мес. после облучения в дозе 7000 г и ампутации конечностей мы наблюдаем подавление регенерационной способности. После облучения, ампутации и обработки гомогенатами в 15—31 % случаев наблюдается восстановление регенерационной способности.

Степень восстановления последней зависит от происхождения гомогената: оно происходит в опытах с гомогенатами свежих и вареных мышц, печени и семенников и не выражено в опытах с гомогенатами кожи и замороженных мышц. При одинаковой дозе облучения после обработки гомогенатами регенерационная способность лучше (конечности полнее и быстрее регенерируют) восстанавливается у молодых (белых) аксолотлей.

Во II серии опыта мы повторно ампутировали регенерировавшие и нерегенерировавшие конечности у 79 аксолотлей на уровне колена,

т. е. по облученному участку тканей, и через 103 дня после операции, или через 200 дней после облучения, получили у 75 оставшихся животных следующий, неожиданный для нас, результат.

В а р и а н т 2: контроль II — облучение и повторная ампутация. К концу опыта осталось 20 аксолотлей с 40 ампутированными конечностями. Гладкое заживление ран было в 35 случаях (рис. 2 а), причем в 3 из них на коже культей возникли большие трофические язвы. Небольшие выросты образовались в 1, большие выросты, повторяющие по форме и величине возникшие ранее, в 2 случаях (1 на правой, 1 на левой конечностях). Типичные конечности регенерировали в 2 случаях (1 правая, 1 левая).

В а р и а н т 4: повторная ампутация после облучения и обработки гомогенатами свежих мышц. К концу опыта осталось 17 аксолотлей — 13 черных и 4 белых — с 34 ампутированными конечностями. Регенерация типичных конечностей была в 26 случаях, двух- и трехпалых конечностей в 4, беспалых или однопалых конечностей — в 2 и конусов — в 2 случаях. У каждого аксолотля регенерировали 2 или 1 конечности. Регенерация типичных и атипичных конечностей имела место в 94 % случаев.

В а р и а н т 5: повторная ампутация после облучения и обработки гомогенатами вареных мышц. К концу опыта осталось 6 аксолотлей с 12 ампутированными конечностями. Типичные конечности регенерировали в 11 случаях, атипичные — в 1 (100 % регенерации).

В а р и а н т 6: повторная ампутация после облучения и обработки гомогенатами замороженных мышц. У 10 аксолотлей (оставшихся к концу

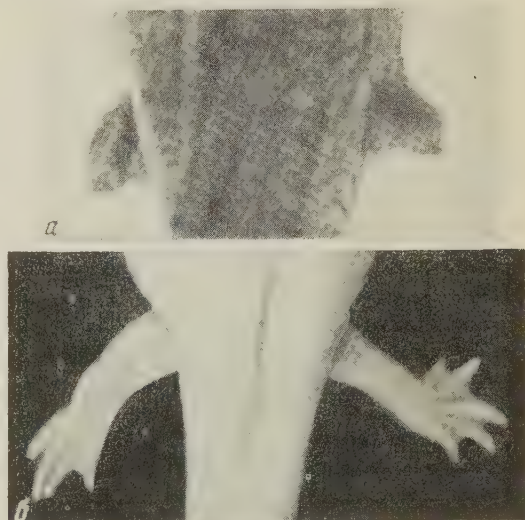


Рис. 2

опыта) с 20 ампутированными конечностями регенерация была у всех аксолотлей: регенерировало 18 типичных конечностей (90% случаев) и 2 конуса.

В а р и а н т 7: повторная ампутация после облучения и обработки гомогенатами кожи. У всех 10 аксолотлей регенерировало 20 типичных конечностей (рис. 2 б). Регенерация была в 100% случаев.

В а р и а н т 8: повторная ампутация после облучения и обработки гомогенатами печени. У всех 7 оставшихся к концу опыта аксолотлей регенерировало 14 типичных конечностей (100% случаев).

В а р и а н т 9: повторная ампутация после облучения и обработки гомогенатами семенников. У всех 6 аксолотлей, оставшихся к концу опыта регенерировало 12 типичных конечностей (100% случаев).

Как показывает опыт с повторной ампутацией, облучение рентгеновскими лучами в дозе 7000 г приводит к стойкому подавлению регенерационной способности конечностей у аксолотлей. Однако через 200 дней после облучения и после повторной ампутации облученных конечностей обнаруживается тенденция к восстановлению регенерационной способности: в 2 случаях из 40 конечности регенерировали. В 3 случаях из 40 на коже гладко заживших культей возникли обширные трофические язвы.

Облученные аксолотли хорошо переносят многократную обработку большими дозами гомогенатов, приготовленных из мышц, кожи, печени и семенников крысы. Эта обработка приводит к восстановлению регенерационной способности облученных конечностей. У молодых животных регенерационная способность восстанавливается лучше, чем у старших. После первой ампутации облученных конечностей и обработки животных гомогенатами регенерирует всегда лишь одна конечность из пары, причем это может быть и правая, и левая, хотя инъекции в нашем случае были сделаны только в правые конечности. Опыты с обработкой облученных животных гомогенатами и одной ампутацией конечностей показывают, что гомогенаты свежих мышц, печени и семенников обладают известной восстановительной активностью (восстановление подавленной регенерационной способности происходит в 15—31% случаев), а гомогенаты кожи и замороженных мышц неактивны (восстановление регенерационной способности происходит в 5% случаев). Опыты с обработкой облученных животных гомогенатами и повторной ампутацией конечностей показывают, что с течением времени происходит прогрессирующее восстановление регенерационной способности: конечности регенерируют в 94—100% случаев, причем регенерируют обе парные конечности животного, хотя при первой ампутации они в ряде случаев не регенерировали. Таким образом, гомогенаты не сразу ассимилируются облученными тканями и измененные обмен веществ и регенерационная способность последних восстанавливаются не сразу, а постепенно, через 3 мес. после обработки животных гомогенатами. Опыт с повторной ампутацией показывает, что с течением времени регенерационная способность восстанавливается в 100% случаев даже при обработке животных гомогенатами кожи, замороженных и кипяченых мышц, которые при первой ампутации не проявили восстановительной активности. Значит, действующим началом при восстановлении подавленной облучением регенерационной способности являются не только нативные, но и денатурированные белки и нуклеопротеиды.

Через 200 дней после облучения, обработки животных гомогенатами и повторной ампутации у 55 аксолотлей ни на одной из 110 конечностей, в подавляющем числе случаев регенерирующих, не наблюдалось образования трофических язв.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
17 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. В. Полежаев, ДАН, 127, 713 (1959). ² Э. Е. Уманский, Биол. журн., 6, 757 (1937).

Б. А. КУДРЯШОВ и Т. М. КАЛИШЕВСКАЯ

О НЕЙРО-ГУМОРАЛЬНОЙ ПРИРОДЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ АНТИСВЕРТЫВАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 16 VII 1959)

В 1958 г. Кудряшов и Улитина (¹, ²) привели экспериментальные доказательства в пользу существования в организме животных физиологической антисвертывающей системы. Внутривенное введение крысам умеренных доз тромбопластина или тромбина в большинстве случаев не вызывает тромбоза, так как немедленно после инъекции циркулирующая кровь теряет способность свертываться. Это явление обусловлено выделением в кровь гепариноподобных и фибринолитических веществ. У животных, находящихся в состоянии глубокого наркоза, или при анестезии, вызванной инъекцией новокаина вдоль обеих сторон позвоночника, в большинстве случаев инъекция тромбина в v. jugularis приводит (в отличие от контроля) к общему свертыванию крови в сосудах. Эти данные позволили авторам высказать предположение, что в сосудистом русле имеются хеморецепторы, реагирующие на появление в циркулирующей крови тромбина и через рефлекторную дугу приводящие в действие нейро-гуморальный механизм, препятствующий свертыванию крови в сосудах.

В настоящей работе было установлено, что охарактеризованная выше физиологическая антисвертывающая система (АСС) имеется не только у млекопитающих, но и у амфибий (*Rana temporaria*). При этом ее деятельность у лягушек находится в прямой зависимости от функционального состояния спинного мозга.

Материал и методика. Эксперименты проводились на лягушках (*Rana temporaria*) весом около 50 г, содержавшихся в лабораторных условиях в течение зимнего периода года. Кровь у лягушек бралась после вскрытия грудной полости из желудочка сердца при помощи шприца, без добавления каких-либо антикоагулянтов или стабилизаторов. Время (в секундах) свертывания крови определялось при 37° в пробирках Сали, при добавлении тромбопластина. Тромбопластин готовился из ткани легких лягушки. Оба легких отмывались от крови физиологическим раствором, высушивались фильтровальной бумагой и растирались в ступке и смешивались с 3 мл солевого физиологического раствора. Отстоявшаяся жидкость использовалась в эксперименте. В реакцию брались 0,5 мл крови (непосредственно из сердца) и 0,1 мл легочного тромбопластина.

В опытах использовался раствор сухого препарата тромбина, получаемого из плазмы лошади.

Активность тромбина определялась по времени свертывания (в секундах) крови лягушки, при смешивании в пробирке 0,1 мл крови и 0,1 мм тромбина (при 37°).

Результаты. Как видно из табл. 1, введение тромбина в полость желудочка сердца нормальных лягушек ведет к полной потере способности крови свертываться. При этом наблюдалось сохранение нормальной циркуляции.

Изменение реакции антисвертывающей системы у лягушек в зависимости от функционального состояния головного и спинного мозга

	Число животных	Актив-ность тромбина, сек.	Доза тромбина, мл	Свертывание крови после инъекции тромбина в полость желудочка сердца, сек.	
				до инъекции	через 6 мин. после инъекции
Нормальные лягушки	34	7	0,35	10—11	10800 (не свернулась)
Лягушки с разрушенным спинным мозгом	22	7—9	0,35	10	Мгновенно (в сосудистом русле)
Лягушки с разрушенным головным мозгом	29	9	0,4	11—12	10800 (не свернулась)
Лягушки с разрушенным спинным и головным мозгом	10	9	0,4	12	Мгновенно (в сосудистом русле)

Диаметрально противоположный результат наблюдается в тех же условиях, но при разрушении спинного мозга. Тромбин, введенный в полость сердца через 15—25 мин. после разрушения спинного мозга, вызывает не замедленное общее свертывание циркулирующей крови в сосудистом русле. Разрушение или удаление головного мозга — как в остром, так и в хроническом опыте — не оказывало никакого отрицательного влияния на функцию АСС: кровь теряла способность свертываться после введения в полость сердца тромбина — так же, как это наблюдается у нормальных животных.

Результаты этих опытов свидетельствуют о том, что защитная реакция организма лягушек на появляющийся в циркулирующей крови тромбин может осуществляться только при условии нормальной функции спинного мозга.

Эти данные позволили предположить, что при нарушении иннервации отдельных частей тела возможно локальное выпадение функции АСС.

У лягушек на уровне пояснично-крестцового сплетения производилась односторонняя перерезка нервных стволов задней конечности: *n. femoralis anterior* и *n. ischiadicus*. После перерезки нервов в перепонках конечности наблюдалось полное сохранение циркуляции крови. Через 20 мин. или через 24 часа после перерезки нервов в желудочек сердца вводился раствор тромбина. Наиболее подходящей для этого эксперимента оказалась доза тромбина, равная 0,1 мл раствора тромбина, свертывающего равный объем крови лягушки при 37° в 9—10 сек. Контролем служили лягушки с денервированной конечностью, которым вводилась та же доза тромбина, инактивированного нагреванием при 57° в течение 5 мин., а также нормальные животные, получившие ту же дозу активного тромбина.

У нормальных контрольных лягушек наблюдалось кратковременное (2—3 мин.) замедление циркуляции крови в перепонках задних лапок, и в особенности в левой лапке, после введения в полость сердца вышеуказанной дозы тромбина, после чего происходило восстановление нормального тока крови. Тот же результат был отмечен и у лягушек, получивших тромбин с последующей денервацией конечностей (см. табл. 2). В случае же введения тромбина в полость сердца лягушкам, у которых была предварительно денервирована левая или правая конечность, наблюдалась полная остановка тока крови только в капиллярах перепонки денервированной конечности. Введение таким же животным неактивного, прогретого, тромбина не оказывало никакого влияния на нормальную циркуляцию крови как в нормальной, так и в денервированной конечности.

Необходимо подчеркнуть, что указанный эффект наблюдался в опыте только при удачно подобранных дозах тромбина. Увеличение дозы часто вело к остановке циркуляции крови в капиллярах как денервированной, так и нормальной лапок, при сохранении общей циркуляции крови во всем

Таблица 2

Влияние денервации задней конечности лягушки на местное образование сгустков крови в капиллярных сосудах при введении тромбина в кровяное русло

	Число животных	Активность тромбина, сек.	Доза тромбина, мл	Циркуляция крови в капиллярах перепонки задней конечности	
				левой	правой
Нормальные лягушки + + тромбин	35	10 — 12	0,1	Норма	Норма
Нормальные лягушки + + тромбин с последующей денервацией одной из конечностей	10	7 — 9	0,1	Норма	Норма
Денервация левой конечности + тромбин	36	9	0,1	Остановка циркуляции	Норма
Опыт острый	10	9	0,1	Тромбоз капилляров	
Денервация правой конечности + тромбин	17	9	0,1	Остановка циркуляции	Остановка циркуляции
Опыт острый	12	9	0,1	Остановка циркуляции; через 2—3 мин. восстановл. циркуляции	Тромбоз капилляров; частичное восстановл. циркуляции через 30 мин.
Денервация левой конечности + тромбин, разрушенный нагреванием (57°)	10	0	0,1	Норма	Норма

организме животного. Уменьшение дозы приводило к сохранению циркуляции в капиллярах перепонки подопытной и контрольной конечностей. Следует также указать, что в левой задней лапке лягушек нарушение циркуляции крови в капиллярах устранялось введением тромбина более легко, чем в правой конечности.

В последующем эксперименте лягушкам с денервированной правой конечностью вводилось в полость сердца по 0,1 мл раствора гепарина (концентрация 1 : 100 000) и через 2 мин. после этого производилась инъекция тромбина (0,15 мл тромбина, свертывающего кровь лягушек при 37° в 9 сек.). В этих условиях циркуляция крови в капиллярах перепонки денервированной лапки полностью сохранялась.

Полученные данные свидетельствуют о том, что нарушение циркуляции в капиллярах денервированных лапок было вызвано специфическим свертывающим действием тромбина на кровь, находящуюся в капиллярах перепонки денервированных лапок. Следовательно, денервация вела к местному выключению функции АСС.

Эксперимент показал, что введение тромбина в полость сердца нормальных лягушек вызывает реакцию со стороны организма, в результате которой в циркулирующей крови появляются вещества, полностью блокирующие процесс свертывания. Такая кровь от нормальных животных, получавших тромбин, подобно гепарину, способна предохранять лягушек с разрушенным спинным мозгом от общего тромбоза, при последующем введении им в кровяное русло тромбина (см. табл. 3).

Вышеизложенные результаты экспериментов согласуются со сделанными ранее выводами (1, 2) о существовании в организме нейрогуморальной антисвертывающей системы и свидетельствуют о наличии такой системы у амфибий (*Rana temporaria*). Эксперименты показали, что центр рефлекторной дуги, передающей сигнал о появлении в циркулирующей крови тром-

Защитное действие веществ, выделяемых в кровяное русло физиологической антисвертывающей системой в ответ на внутривенное введение тромбина

	Число животных	Активность тромбина, сек.	Доза тромбина, мл	Доза гепарина, мл	Доза перелитой крови, мл	Свертывание крови после инъекции тромбина, сек.	
						до инъекции	после инъекции
Нормальные лягушки + тромбин	6	9	0,35	0	0	12	> 10800 (не свернулась)
Лягушки с разрушенным спинным мозгом + тромбин	6	9	0,35	0	0	11	Мгновенно (в сосудистом русле)
Лягушки с разрушенным спинным мозгом + гепарин + тромбин	15	9	0,35	0,1	0	11	> 3600 (не свернулась)
Лягушки с разрушенным спинным мозгом + кровь от лягушки, получившей тромбин, + тромбин	16	9	0,35	0	0,9	11	> 3600 (не свернулась)

бина от хеморецепторов сосудистого русла к тканям, выделяющим в кровяное русло антисвертывающие агенты, у лягушек связан со спинным мозгом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Кудряшов, П. Д. Улитина, ДАН, 120, 677 (1958). ² Б. А. Кудряшов, П. Д. Улитина, Nature, 182, 397 (1958).